

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-160659

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/08  
15/01

識別記号

J  
1 1 4 A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 31 頁)

(21)出願番号

特願平6-331469

(22)出願日

平成6年(1994)12月12日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 加藤 一憲

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 川上 宏明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 藤原 雅次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

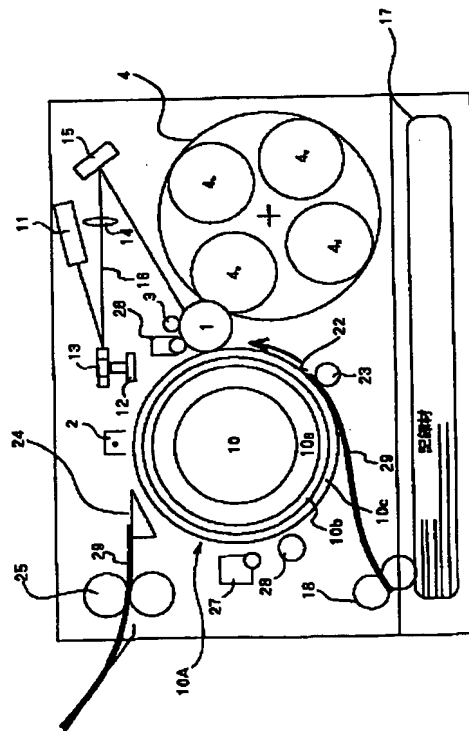
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 高転写圧においても十分な転写性が得られ、高湿下での優れた現像性、長期の放置による現像性の劣化を減少させることができる画像形成方法を提供することにある。

【構成】 潜像保持体1上あるいは中間転写体上に形成されたトナー像を記録材に転写する画像形成方法において、①該トナーが、結着樹脂、着色剤及び酸化チタンまたはアルミナを含有するトナーであって、該酸化チタンまたはアルミナの表面が有機処理され、メタノール濡れ性半値が55%以上である酸化チタンまたはアルミナを含有し、②該転写時の潜像保持体1または中間転写体と記録材29との当接圧が $1.0 \times 10^{-4}$ MPa以上であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

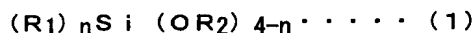
【請求項 1】 潜像保持体上あるいは中間転写体上に形成されたトナー像を記録材に転写する画像形成方法において、①該トナーが、結着樹脂、着色剤及び酸化チタンまたはアルミナを含有するトナーであって、該酸化チタンまたはアルミナの表面が有機処理され、メタノール濡れ性半値が 55% 以上である酸化チタンまたはアルミナを含有し、②該転写時の潜像保持体または中間転写体と記録材との当接圧が  $1.0 \times 10^{-4} \text{MPa}$  以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 潜像保持体上または中間転写体上に複数のトナーにより形成された多重トナー像を、記録材に一括転写することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 1 つまたは複数の潜像保持体上のトナー像を記録材上に多重転写することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 該酸化チタンまたはアルミナが平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  未満であり、シラン化合物とシリコンオイルで処理され含水率が 3.0 質量% 以下である酸化チタンまたはアルミナであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 5】 該シラン化合物が一般式 (1) で表わされることを特徴とする請求項 4 に記載の画像形成方法。



【ただし、 $R_1$  はアリール基、アルアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキル基を表わし、 $R_2$  はアルキル基を表わし、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表わす。】

【請求項 6】 該シラン化合物の一般式 (1) において  $R_1$  が炭素数 5 以下のアルキル基であることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 該シリコンオイルの置換基がアルキル基、アリール基、フルオロアルキル基または水素であり、 $25^\circ\text{C}$  における粘度が  $5 \sim 2,000 \text{mm}^2/\text{s}$  であることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 8】 該シラン化合物及びシリコンオイルが酸化チタンまたはアルミナ 100 質量部に対し 1 ~ 40 質量部で処理されており、両者をあわせた処理量が 50 質量部以下であり、該シラン化合物の処理量の該シリコンオイルの処理量に対する比が 0.2 ~ 5 であることを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれかに記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真の高精細、高画質化と共

に画像形成方法の高信頼性、高耐久性の要求が市場では高まっている。当該技術分野では主に高精細、高画質化に対してはトナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細くなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電量が大きいため、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0003】 また、カラー画像形成方法において、トナーの場合は磁性体等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0004】 また、画像形成方法の高耐久性を達成するために、転写部材等に剛体を用い、当接転写によって画像を形成すると、画像における中抜け、あるいは非画像部へのトナー粒子の飛び散り等の発生が避けられない。

【0005】 特に、カラー画像形成方法においては、1 枚の画像において 4 色のトナーを現像しなければならないので、転写部材等に剛体の部材を用いて当接転写によって画像を形成すると、特に画像における中抜け、あるいは非画像部へのトナー粒子の飛び散り等の発生が生じやすくなり、美しいピクトリアルな画像を得ることができなかった。

【0006】 特にカラー画像形成方法においては、下記に示すような特性が強く望まれている。

【0007】 (1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることのないように、トナー粒子の形が判別出来ないほどのほぼ完全溶融に近い状態となることが必要である。

【0008】 (2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

【0009】 (3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

【0010】 (4) 各トナーの現像、転写方法は中抜け、飛び散りの無い高信頼性のものでなければならない。

【0011】 (5) フルカラー画像を得るためには、多重転写をしなければならないため、構成部材は高耐久性のものでなければならない。

【0012】 このような観点からトナーにおいては、多くの結着樹脂に関する検討がなされているが、未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温湿度の影響を受け易

く、低温下での帯電量過大、高温下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナー及び画像形成方法の開発が急務とされている。

【0013】一方、こういった諸問題を解決する手段の一つにトナーに種々の化学物質を添加する方法がある。特に、解像性、濃度均一性、かぶりなどの種々の画像特性を改良するのを目的として、トナーの帯電性および流動性の向上の為に種々の微粉体を添加することが広く行なわれている。

【0014】こういったトナー諸特性改良の為に添加される微粉体として汎用されているものの一つに酸化チタン微粒子が挙げられ、特にシリコンオイル、シランカップリング剤あるいはシリコンワニスで表面処理されたものは高い疎水化度を持ち、好ましく用いられる。

【0015】これまでに、疎水化酸化チタンをトナーに含有する例として特公昭53-39307号公報、特開昭60-238849号公報、特開平4-204750号公報、特開昭64-88554号公報、特開昭60-112052号公報、特開平2-109058号公報、特開平5-19528号公報、特開平5-188633号公報、特開平5-119517号公報、特開平5-289391号公報、特開平6-11886号公報、特開平6-11887号公報、特開平6-19186号公報等に表面処理した酸化チタンを含有するトナーが提案されているが、酸化チタンの添加によって、確かに電子写真特性は向上しているものの、疎水化の均一性が不十分で高温下や長期間の放置によって十分な摩擦帯電量が得られなくなり、画像濃度の低下やかぶりが生じるようになる。またトナーのドラムからの十分な離型性が得られず転写性が不十分になり、転写効率の低下や転写中抜けが生じるようになることがあり、これらの両者を同時に解決するものがなかった。

【0016】また、画像形成装置の耐久性の向上のため現像、転写部材に剛体部材を用いると転写中抜け、飛び散りの問題が生じ、高耐久性と高画質性が同時に解決される画像形成方法はなかった。

【0017】更に、フルカラートナーに適用した場合特に厳しく満足の行くものではなかった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した画像形成方法を提供することにある。

【0019】すなわち、本発明の目的は、高転写圧においても十分な転写性が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0020】更に、本発明の目的は湿度の影響を受けにくく、長期の放置においても十分な転写性が維持される画像形成方法を提供することにある。

【0021】更に、本発明の目的はトナーに離型性を与

え、転写効率を高め、美しいピクトリアルなフルカラー画像の形成を容易にする画像形成方法を提供することにある。

【0022】更に、本発明の目的はライン画像部における転写中抜け、画像飛び散りを生じない画像形成方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、潜像保持体上あるいは中間転写体上に形成されたトナー像を記録材に転写する画像形成方法において、①該トナーが、結着樹脂、着色剤及び酸化チタンまたはアルミナを含有するトナーであって、該酸化チタンまたはアルミナの表面が有機処理され、メタノール濡れ性半値が55%以上である酸化チタンまたはアルミナを含有し、②該転写時の潜像保持体または中間転写体と記録材との当接圧が $1.0 \times 10^{-4}$ MPa以上であることを特徴とする画像形成方法に関し、高温下での優れた現像性を有し、放置による現像性の劣化を減少させ、転写性に優れた画像形成方法とすることができる。

【0024】ここで、メタノール濡れ性半値とは、メタノール疎水化度測定時に利用されるメタノール滴定で透過率を測定し、試料がすべて沈んだ点、すなわち透過率が最小となる点（メタノール疎水化度は、この点を終点とし、メタノールの使用体積%で表わす）の透過率と試料添加前の透過率の中間の透過率に達した時点におけるメタノール使用体積%をもって定義する。

【0025】この値は酸化チタン、アルミナの疎水性の均一性を示しており、この値が大きい程、疎水性の高い酸化チタン、アルミナに均一に揃っていることを示す。つまり、メタノール疎水化度が小さい場合には、トナーに耐湿性を与えられないのは当然であるが、メタノール疎水化度が大きい場合でも、メタノール濡れ性半値が小さいものはトナーに十分な耐湿性を与えられない。このようなものは酸化チタン、アルミナの疎水化度の分布が広く疎水性の低いものが多く含まれるため、これらがトナーの耐湿性に対し悪影響を及ぼすためである。したがって、このメタノール濡れ性半値が55%以上であると酸化チタン、アルミナが高疎水性のものに均一に揃っているために、トナーに優れた耐湿性と離型性を付与することができる。

【0026】本発明の構成に関し以下に詳細に説明する。

【0027】本発明に好ましく用いられる画像形成法は図1～4の概略図に示したような構成のものが用いられる。すなわち、図1に示されるような、潜像保持体上に形成された単色のトナー像を転写体表面に保持された記録材上に転写する工程を、各色ごとに複数回繰り返すことによって多重当接転写する画像形成方法；図2に示されるような、潜像保持体と転写体が一体になった構造を各色ごとに有し、記録材を順次通すことで多重転写され

る画像形成方法：図3に示されるような、潜像保持体上に形成された各色トナー像を中間転写体表面に順次多重転写し、その後中間転写体表面に保持されたトナーを記録材上に一括転写する画像形成方法；あるいは、図4に示されるように潜像保持体に順次現像された多色トナー像を一括して記録材に転写する画像形成方法が好ましく用いられる。以下に各画像形成方法に関して詳細に説明する。

【0028】図1に示す画像形成方法は次のような構成になっている。すなわち、潜像保持体に順次現像され、記録材を保持した転写体に順次当接転写された多重トナー粉像を定着ユニットにて定着する画像形成方法である。さらに詳細な構成の説明をすると、図示のように、装置内に像担持体として電子写真感光体1を備え、感光体1の周囲には、ローラー状電極からなる一次帯電器3、複数の現像器を有する回転式現像器4、転写装置10及びクリーニング器26が設置されている。また、感光体1の上方には、露光装置を構成するレーザーダイオード11、高速モーター12によって回転される多面鏡13、それとレンズ14及び折り返しミラー15が配置される。

【0029】感光体1は、アルミニウム等の金属剛体シランリンダーの外周部に有機感光体(OPC)からなる光導電体を塗付してなっている。光導電体はアモルファスシリコン、CdS、Se等でもよい。

【0030】転写装置10Aは転写材担持体として転写ドラム10を備え、転写ドラム10の周囲には、吸着ローラー23、除電帯電器2、分離爪24、クリーナ27及び除電ローラー28が配設されている。転写ドラム10は、その外周面の一所に、記録材把持部材のグリッパ22を有している。

【0031】一方、転写装置10Aの転写ドラム10に記録材カセット17内から記録材(転写紙)がピックアップローラー18によって感光ドラム1の画像と同期して供給される。転写ドラム10は、供給された記録材29をグリッパ22によって把持して図の矢印方向に回転することにより、感光体1と対向した画像転写部へ搬送する。画像転写部へ搬送された記録材は、感光体によって当接され、転写ドラム10と感光体1との間に一定の当接転写圧と印加された転写電圧によって、感光体1上の各色のトナー像が順次記録材上に転写される。

【0032】このとき、転写と同時に転写電圧によって記録材に電荷が付与され、転写ドラム10の表面に記録材が静電吸着されて保持される。この記録材の静電吸着を強化するために、転写ドラム10の記録材の給紙部近くに前記の吸着ローラー23を設置して吸着用の電圧を印加することにより、グリッパ22による把持後に予め記録材を静電吸着するようにされることが多い。

【0033】4色のトナー像の転写が終了した記録材は、次いで転写ドラム10の周囲に配置された除電帯電

器2によって除電した後、その下流側の分離爪24により転写ドラム10から剥離して定着装置25に送られる。そしてそこで加熱および加圧により4色のトナー像を定着して、トナー像の混色及び記録材への固定を行い、フルカラーの永久像とされた後、画像形成装置の機外へ排出される。好ましくは、記録材が剥離された転写ドラム10は、ファーブラシ、ウェブ等のクリーニング部材を備えたクリーナ27によって表面の残留トナーが清掃される。

【0034】また、転写材が分離爪24により転写ドラム10から剥離されるのとほぼ同時に、除電ローラー28が転写ドラム10に当接され、除電ローラー28に印加されたACバイアス(もしくはこれに重畳されたDCバイアス)の作用により転写ドラムの表面が除電される。

【0035】図2に示す画像形成方法は次のような構成になっている。すなわち、潜像担持体の周囲に帯電ユニット、露光ユニット、当接転写ユニットを有する複数の画像形成ユニットに記録材を順次通し、定着ユニットにて定着する画像形成方法である。ここでは、第1、第2、第3および第4の画像形成部Pa、Pb、Pc、Pdが並設されており、該画像形成部はそれぞれ専用の潜像担持体、いわゆる感光体31a、31b、31cおよび31dを具備している。

【0036】感光体31aないし31dはその外周側に潜像形成部32a、32b、32cおよび32d、現像部33a、33b、33cおよび33d、転写用ローラー部34a、34b、34cおよび34d、ならびにクリーニング部35a、35b、35cおよび35dが配置されている。

【0037】このような構成にて、先ず、第1画像形成部Paの感光体31a上に潜像形成部32aによって現像後画像における、例えばイエロー成分色の潜像が形成される。該潜像は現像部33aのイエロートナーを有する現像剤で可視画像とされ、転写部34aにて当接転写され、記録材36に転写される。

【0038】一方、上記のようにイエロー画像が記録材36に転写されている間に、第2画像形成部Pbではマゼンタ成分色の潜像が感光体31b上に形成され、続いて現像部33bでマゼンタトナーを有する現像剤で可視画像とされる。この可視画像(マゼンタトナー像)は、上記の第1画像形成部Paでの転写が終了した記録材36が転写部34bに搬入されたときに、該記録材36の所定位置に重ねて当接転写される。

【0039】以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成部Pc、Pdによってシアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の記録材に、シアン色、ブラック色を重ねて当接転写するものである。このような画像形成プロセスが終了したならば、記録材36は定着部37に搬送され、記録材上の画像を定着する。これによって記録材36上には多色画像が得られるのであ

る。一方、転写が終了した各感光体 31a、31b、31c および 31d はクリーニング部 35a、35b、35c および 35d により残留トナーを除去され、引き続き行なわれる次の潜像形成のために供せられる。

【0040】なお、上記画像形成装置では、記録材 36 の搬送のために、搬送ベルト 38 が用いられており、図 2 において、記録材 36 は右側から左側へ搬送され、その搬送過程で、各画像形成部 Pa、Pb、Pc および Pd における各転写部 34a、34b、34c および 34d を通過し、転写をうける。

【0041】この画像形成方法において、記録材を搬送する搬送手段として加工の容易性及び耐久性などの観点からテトロン繊維のメッシュを用いた搬送ベルトおよびポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂などの薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが利用される。

【0042】図 3 に示す画像形成方法は次のような構成になっている。すなわち、単一の潜像保持体の周囲に帯電ユニット、露光ユニット、各色トナー画像を現像する複数の現像ユニットを配置してなる像形成部と、必要とする色数のトナー粉像を保持する画像保持中間転写体とからなり、該画像保持中間転写体上にトナー画像がすべて形成された後に、記録紙へのトナー画像の当接転写を行い、定着ユニットにて定着する画像形成方法である。ここでは、画像保持媒体（中間転写体）42 を用い、感光体 43 上に先ず、帯電器 44 により一様に帯電させ、ついで露光ユニット 45 により静電的な潜像を形成する。この形成された潜像部もしくは背景部に現像部 46 において第 1 色目のトナーを付着させ、画像形成する。形成されたトナー画像は中間転写体 42 へ転写され、感光体 43 上に残ったトナーはクリーナユニット 48 においてすべて除去され、第 1 色目の画像形成を終了する。さらに、第 2 色目以降は同様に帯電、露光、現像、転写、クリーニングを繰り返して行われ、順次中間転写体 42 上に転写される。中間転写体 42 上に全色のトナーが構成された後、記録材 54 上へ当接転写される。

【0043】図中、転写器はローラー転写器 49 となっている。また、図中のローラー転写器 49 は中間転写体 42 上にトナー画像が形成されている間は中間転写体 42 より隔離していることとし、記録材 54 上へ転写する際のみ図示のように中間転写体 42 に接触するものとする。

【0044】中間転写体 42 は、好ましくは金属ドラムに導電性ゴムをライニングしたものを用いる。これにより感光体 43 とは面接触となる。このように、中間転写体 42 を用い、形成されたトナー画像を各色毎に順次該中間転写体 42 上に転写することで、感光体 43 上に形成するトナー画像形成条件を一定にすることができる。

【0045】さらに、中間転写体 42 に印加する転写電圧を増加する場合には、転写するトナー画像の中間転写

体 42 と感光体 43 との接触部の近傍で発生する強い電界によりトナー画像に乱れが発生しないように中間転写体 42 を、金属ドラム 52 上加圧導電性ゴム 53 をライニングしたもので構成してもよい。この場合、中間転写体 42 上の加圧導電性ゴムは感光体 43 と中間転写体 42 との接触圧力によりその導電性が発生し、それ以外では絶縁であるために接触部近傍における強い電界は発生しない。また、記録材 54 へ転写する際には、ローラー転写器 49 との接触圧力により導電性が発生する。

【0046】図 4 に示す画像形成方法は次のような構成になっている。すなわち、単一の潜像保持体 61 の周囲に帯電ユニット 64、露光ユニット 70、各色トナー画像を順次現像する複数の現像ユニット 63 を配置してなるトナー粉像形成部と該画像担持体 61 上にトナー画像がすべて形成された後に、記録材 73 へのトナー画像の当接転写を行い、定着ユニットにて定着する画像形成方法である。

【0047】上記 4 つの画像形成方法はいずれも画像形成部材に高耐久性部材を用い、装置の高耐久性、高信頼性を達成している。また、該画像形成方法は当接転写によって記録材にトナー粉像が転写されるが、該画像形成方法にて記録材への当接転写圧は、好ましくは  $1.0 \times 10^{-4} \text{MPa}$  以上、更に好ましくは  $1.0 \times 10^{-4} \text{MPa}$  以上  $3.0 \times 10^{-2} \text{MPa}$  以下、特に好ましくは  $3.0 \times 10^{-4} \text{MPa}$  以上  $1.0 \times 10^{-2} \text{MPa}$  以下にて行われる。 $1.0 \times 10^{-4} \text{MPa}$  未満では良好な転写効率が得られない。

【0048】特に後述する、本発明によって提供される表面が有機物により均一に高疎水性に処理された酸化チタンまたはアルミナを含有するトナーを用い画像形成を行うと良好な現像性、離型性、転写効率を示す。さらに高当接圧では改良するのが困難であった画像の中抜けや飛び散りが非常に良好になる。

【0049】また、高当接圧力に耐えうる機械的強度と高画質が同時に達成されているため、潜像保持体、中間転写体、転写体などの画像形成部材のクリーニング方式も各種のものが利用でき、また、トナーの帯電性が均一であるためクリーニング性も良好である。

【0050】以下に本発明にて用いられるトナーについて詳細に説明する。

【0051】本発明のトナーに用いられる酸化チタンまたはアルミナは、メタノール濡れ性半値が 55% 以上、好ましくは 60% 以上、更に好ましくは 65% 以上である。透過率測定によるメタノール濡れ性半値は、酸化チタンまたはアルミナの疎水化度分布を簡便にみることができ、その値が 55% 以上であるときに十分な疎水性を持った酸化チタンまたはアルミナを多く含有することになるので、トナーに良好な帯電性、離型性、流動性を与えることができ優れた現像性、転写性が得られる。この値が 55% 未満の場合には、十分な疎水性を持たない酸

化チタンまたはアルミナが増加してくるので、その弊害として耐湿性が劣るようになり、高湿下、長期放置において現像性に劣るようになり、かぶりや画像濃度の低下をもたらす。一般に定義されているメタノール疎水化度が大きくても、このメタノール濡れ性半値が小さければ、たしかに高疎水化された酸化チタンまたはアルミナを含んでいるが、疎水化度の小さい酸化チタンまたはアルミナを多く含有することになりその弊害を生ずるようになる。本発明においてはこのメタノール濡れ性半値を55%以上とした酸化チタンまたはアルミナを用いることにより、従来よりも高疎水性に揃った酸化チタンまたはアルミナとすることができ優れた性能を示すことができるようになったのである。一方、メタノール滴定で酸化チタンまたはアルミナが濡れて沈み始める点（透過率測定では透過率が減少し始める点）は、疎水性の低いものから濡れていくわけであるが、この点はどこであってもメタノール濡れ性半値が十分な値を持っていれば疎水性の低い酸化チタンまたはアルミナの含有量が少ないので大きな問題にはならない。

【0052】本発明に用いられるメタノール濡れ性半値は、メタノール疎水化度を測定するメタノール滴定を利用できる。すなわち水に試料を浮かべ、メタノールを滴定していくと、疎水性の低い試料から濡れ初め、試料が沈み始める。そしてメタノールを添加し続け最後に疎水性の高い試料が濡れ試料すべてが液中に沈み、この点を終点とし、メタノール疎水化度が一般的に定義されている。本発明では、このメタノール滴定時に透過率を測定することでメタノール濡れ性半値を求めることができる。すなわち試料が沈み始めると透過率は減少し、すべての試料が沈んだときに最低の透過率を示すようになり、更に滴定を続ければメタノール量が増え透過率は再び増加し始める。つまり、透過率が最低になった点がメタノール滴定の終点で、一般に定義されているメタノール疎水化度と同じ意味を持つものになる。

【0053】またメタノールの滴定を進めていって、その透過率の減少が初めゆっくりで終点に近づいたときに透過率の下がり方が大きくなれば、終点に近い疎水性を持ったものが多く含まれていることを示す。したがって、透過率が終点の時の透過率の半分になった点で求められるメタノール体積%、すなわちメタノール疎水化度が高ければ、疎水性の高いものが多く含まれていることになる。つまり本発明ではこの点をメタノール濡れ性半値として定義しており、この値が55%以上である時に、高疎水性のものの含有率が高いばかりでなく均一に処理されているのでその特性が均質なものとなり、従来のものに比して良好な結果が得られるもので、優れた流動性、帯電性、離型性、耐湿性、経時安定性をトナーに与えることができるものである。

【0054】一方、疎水化度分布が広い場合には、透過率の減少は逐次的にみられ、たとえ終点が遅くメタノール

疎水化度が大きく示されるものであっても（確かに高疎水性のものを含有するが）、メタノール濡れ性半値の値が小さくなり、低疎水性のものが多く含まれていることになり、その処理のされ方も不均質なものとなる。また、疎水化度分布が狭くてもメタノール疎水化度が小さいと、疎水性が不十分であるものに揃っていることになる。

【0055】本発明においてメタノール濡れ性半値は以下のようにして求められる。200 cm<sup>3</sup>ビーカーにイオン交換水42 cm<sup>3</sup>、メタノール28 cm<sup>3</sup>を量り取る。本発明においては、メタノール濡れ性半値が55%以上であることを特徴とするので初期濃度40%より測定を開始する。試料0.0100 gをメタノール水溶液に入れ粉体濡れ性試験機WET-100P（株式会社レスカ製）を用いて透過率の測定を行なう。透過率測定には、出力3 mW、波長780 nmの半導体レーザを用いた。測定条件としては、スターラ回転速度 5 s<sup>-1</sup>メタノール流量 毎分2.5 cm<sup>3</sup>にて行なう。試料添加前の透過率をI<sub>0</sub>（100%）、測定時の透過率をI（%）、測定される最低の透過率をI<sub>min</sub>（%）とした時、メタノール濡れ性半値は透過率Iが $I = 100 - [(I_0 - I_{min}) / 2]$ （%）となる時のメタノール使用体積%をもって表わす。

【0056】メタノール濡れ性半値（%）= { [メタノール使用量（cm<sup>3</sup>）] / [メタノール使用量 + 42.0（cm<sup>3</sup>）] } × 100となるので、メタノール濡れ性半値（%）= { [メタノール滴定量 + 28.0（cm<sup>3</sup>）] / [メタノール滴定量 + 28.0 + 42.0（cm<sup>3</sup>）] } × 100となる。

【0057】ここで透過率I<sub>min</sub>の時のメタノール使用体積%がメタノール疎水化度と同等の意味を持つものであり、この点をメタノール濡れ性終点と定義する。

【0058】メタノール濡れ性終点（%）= { [透過率最低点までのメタノール総使用量（cm<sup>3</sup>）] / [透過率最低点までのメタノール総使用量 + 42.0（cm<sup>3</sup>）] } × 100

【0059】またメタノール疎水化度は、200 cm<sup>3</sup>のビーカーにイオン交換水50 cm<sup>3</sup>を入れ、試料0.200 gを計り採りそこに入れ、攪拌しながら、ピュレットによりメタノールを滴下して行き、液面上に浮いた試料が完全になくなった点を終点とし、次式から疎水化度を求める。

【0060】疎水化度（%）= { 滴定量（cm<sup>3</sup>） / [滴定量（cm<sup>3</sup>） + 50（cm<sup>3</sup>）] } × 100

【0061】更に、本発明の酸化チタン、アルミナはメタノール濡れ性終点およびメタノール疎水化度が60%以上であることが好ましく、更に好ましくは65%以上であり、特に70%以上である。60%未満では主な構成成分の疎水性が不十分になり始め、この値が低くなるほど耐湿性に劣るようになり、高湿下の現像性や放置

による現像性の経時劣化を生じるようになってくる。

【0062】本発明に用いられる酸化チタンは、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化（熱分解、加水分解）により得られる酸化チタンが用いられ、結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

【0063】本発明に用いられるアルミナは、バイヤー法、改良バイヤー法、エチレンクロロヒドリン法、水中火花放電法、有機アルミニウム加水分解法、アルミニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩熱分解法、塩化アルミニウムの火焰分解法により得られるアルミナが用いられる。結晶系としては $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\chi$ 、 $\rho$ 型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いられ、 $\alpha$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\theta$ 、混晶型、アモルファスのものが好ましく用いられる。

【0064】本発明で有機処理する処理剤としては、前記酸化チタン、アルミナと反応あるいは物理吸着する有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物などが用いられ、シラン化合物、シリコンオイル、シリコンワニスが好ましく用いられ、複数種類の処理剤を併用しても良い。

【0065】特にシラン化合物、シリコンオイルで処理されたものが好ましく、中でも両方で処理されたものが特に好ましい。すなわち、この2つのタイプの処理剤で表面処理することで疎水化度分布を高疎水性のものに揃え、しかも均質に処理でき、優れた流動性、均一帯電性、離型性、耐湿性を付与できるようになり、トナーに良好な現像性、特に高温下での現像性、転写性、耐久・放置安定性を与えることができる。

【0066】シリコンオイルを用いない場合には、十分な疎水性が得られなかったり、離型性が得られなかったりすることがあり、高温下での現像性が劣ったり、転写効率が低下したり、ライン画像部で転写中抜け現象を生じるようになる。

【0067】一方、シラン化合物を用いない場合には、十分な疎水性が得られなかったり、均質性が不十分で、流動性、均一帯電性が劣ったりして現像性が低下し、画像に濃度むらが出たり、かぶりが発生したり、高温下での現像性に劣るようになる。

【0068】また処理後の酸化チタン、アルミナの平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上では十分な流動性、均一帯電性が得られず現像性、耐久性に劣るようになる。ここで平均粒径は10万倍の透過電子顕微鏡像から任意の一次粒子400個の粒子径を測定し、個数平均径を出したものである。

【0069】更に、酸化チタン、アルミナの含水率が処理後で3.0質量%以下であることが好ましく、良好な

耐湿性が得られる。含水率が3.0質量%を超える場合には、酸化チタン、アルミナの吸湿性が高く、高温下や長期保存後の現像性が劣るようになりかぶり等が発生するようになる。また含水率は2.0質量%以下であることがより好ましく、特に0.5~1.5質量%であることが好ましい。0.5質量%未満の場合には、帯電量が高くなり過ぎることがある。

【0070】本発明において含水率は全自動水分測定システムAQS-624型（平沼産業（株）製）を用いて測定される。試料は、1gの検体を $23^{\circ}\text{C}$ 、60%RHの環境に12時間放置したものをを用い、約0.2gを正確に秤量したもの（Ag）を測定する。サンプルを $200^{\circ}\text{C}$ で加熱し吸着水分を蒸発させ、上記水分計にて20分間滴定を行ない試料の吸着水分量（B $\mu\text{g}$ ）とレファレンスの水分量（C $\mu\text{g}$ ）を求める。含水率は以下の式で算出される。

【0071】含水率（質量%）=  $[(B-C) / (A \times 1,000,000)] \times 100$

その他の物性としては、BET1点法による比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、更に好ましくは $20\text{m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $25\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、流動性、離型性に劣るようになり、現像性、転写性に悪影響を及ぼす。

【0072】また、嵩密度が $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、さらには $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、特に好ましくは $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。嵩密度が $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると流動性、帯電均一性が劣るようになってきて、現像性不均一となり、濃度ムラを生じるようになる。

【0073】そして、ブローオフによる帯電量が絶対値で $100\text{mC}/\text{kg}$ 以下であることが好ましく、更には $80\text{mC}/\text{kg}$ 以下であることが好ましい。 $100\text{mC}/\text{kg}$ を超える場合は、帯電性に不均一や、帯電過剰を生じやすくなり、画像濃度ムラやかぶりを発生しやすくなる。

【0074】本発明の酸化チタン、アルミナの含有量は、トナー100質量部に対し0.2~5.0質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.3~4.0質量部であり、特に好ましくは0.4~3.5質量部である。0.2質量部未満の場合にはその添加効果が小さくなり、5.0質量部を超える場合には感光ドラム上にフィルミングを生じたり、クリーニング不良を生じやすくなる。

【0075】本発明において、比表面積は流動式比表面積自動測定装置マイクロメリティックスフローソーブ112300型（島津製作所社製）にて測定され、試料0.2gを窒素30体積%、ヘリウム70体積%の混合気流を用い、 $70^{\circ}\text{C}$ で30分脱ガス処理後測定を行なう。

【0076】嵩密度はJIS K-5101に準じて行なう。

【0077】ブローオフ帯電量は、ブローオフ粉体帯電測定装置TB-200（東芝ケミカル株式会社製）を用いて測定を行なう。測定試料およびキャリア（TEFV 200/300 還元鉄粉 日本鉄粉株式会社製）を12時間以上、23℃、60%RHの環境に保存する。

【0078】測定試料（A）：キャリア（B）＝0.15g：29.85gの比で試料、キャリアを秤量し、試料混合容器（ポリプロピレン製 50cm<sup>3</sup>円筒瓶）に入れ密栓した後、ミックスローター（MR-2型 井内盛栄堂社製）にて5分間震盪しその後5分間静置する。混合容器中の混合試料約0.2gを精秤（秤量値をCとする）し、ブローオフ測定器のファラディゲージに入れ、以下の条件で測定する。

【0079】ブロー圧：9.8×10<sup>-2</sup>MPa

ブロー時間：10s

ブローガス：窒素

測定環境：23℃、60%RH

ファラディゲージフィルタ：sus316 400メッシュ下記計算式より帯電量を導きだす。

【0080】帯電量＝測定電荷量Q／[C×A／(A+B)] mC/kg

【0081】シラン化合物としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、t-ブチルジメチルメトキシシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルメチルジクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、α-クロルエチルトリクロルシラン、β-クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、N、O-（ビストリメチルシリル）アセトアミド、N、N-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にシラノール基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。

【0082】これらのシラン化合物の中でも一般式（1）で表わせるシラン化合物が好ましい。

【0083】

(R<sub>1</sub>)<sub>n</sub>Si(OR<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub>・・・(1)

【0084】ただし、R<sub>1</sub>は水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていても良い、アリール基、アルアルキル基、アルキニル基、アルケニル基、アルキル

基を表わすが、感光ドラムのクリーニング性向上の為や粒子表面を均一に処理しメタノール濡れ性半値を大きくする為に無置換のものが好ましい。R<sub>2</sub>はアルキル基を表わし、nは1～3の整数を表わす。また、複数の置換基を持つ場合には、それぞれの置換基R<sub>1</sub>は異なっても良い。

【0085】例えば、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい、トリル基、ステリル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、エチニル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などを異なる複数の置換基を持っても良いアルコキシシランである。

【0086】この中でも、一般式（1）においてR<sub>1</sub>が炭素数5以下のアルキル基であることが、凝集物を少なくし均一に処理するために好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基などを異なる複数の置換基を持っても良いメトキシシラン、エトキシシランである。

【0087】具体的には、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、トリブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、ジt-ブチルメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、エチルメチルジメトキシシラン、エチルジメチルメトキシシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、プロピルジメチルメトキシシラン、ブチルメチルジメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン、およびこれらのエトキシシランなどである。これらのシラン化合物を用いることにより、高流動性、高転写性、帯電安定化が得られる。

【0088】本発明に好ましく用いられるシリコーンオイルとしてはアミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、メタクリル変性、メルカプト変性、フェノール変性、異種官能基変性などの反応性シリコーン；ポリエーテル変性、メチルステリル変性、アルキル変性、脂肪酸変性、アルコキシ変性、フッ素変性、などの非反応性シリコーン；ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、ジフェニルシリコーン、メチルヒドロジェンシリコーンなどのストレートシリコ



ーンがある。

【0089】これらのシリコンオイルの中でも離型性の点から置換基として、アルキル基、アリール基、フルオロアルキル基、水素などを置換基として有するシリコンオイルが好ましい。具体的には、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルなどである。

【0090】これらのシリコンオイルは、25℃における粘度が5～2,000mm<sup>2</sup>/sであることが好ましい。更に好ましくは10～1,000mm<sup>2</sup>/sである。5mm<sup>2</sup>/s未満では十分な疎水性が得られないことがあり、2,000mm<sup>2</sup>/sを超える場合には酸化チタン、アルミナ処理時に均一に処理しづらくなったり、凝集物ができやすく十分な流動性が得られないことがある。

【0091】本発明において酸化チタン、アルミナ100質量部に対する処理剤の処理量は、1～60質量部であることが好ましく、さらに好ましくは2～50質量部である。1質量部未満では処理効果が現われず、60質量部を超える場合には母体である酸化チタン、アルミナの帯電性が温和であるという特性が活かされない。

【0092】処理剤がシラン化合物の場合には、酸化チタン、アルミナ100質量部に対し1～40質量部で処理されていることが好ましく、更に好ましくは2～40質量部、特に好ましくは3～35質量部である。1質量部未満では疎水化が不十分であったり、均一処理がなされなかったりする。一方40質量部を超える場合には、凝集体を発生したり、処理が不均一になったりすることがある。

【0093】処理剤がシリコンオイルの場合には、これらが酸化チタン、アルミナ100質量部に対し2～40質量部で処理されていることが好ましく、更に好ましくは3～35質量部、特に好ましくは4～30質量部である。2質量部未満では疎水化が不十分であったり、離型性が得られなかったりする。一方40質量部を超える場合には、凝集体を発生したり、処理が不均一になったりすることがある。また、シラン化合物、シリコンオイルを数種類用いて処理してもよい。

【0094】またこれら2つのタイプの処理剤を用いる場合は、各処理剤が上記の範囲内で用いられ、両者をあわせた処理量が50質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは3～45質量部、特に好ましくは6～40質量部である。50質量部を超える場合には、凝集体を発生したり、処理が不均一になり易くなる。

【0095】シラン化合物の処理量のシリコンオイルの処理量に対する比が0.2～5であることが好ましく、この比で処理されていると表面処理の均一性が得られやすく、更に高い疎水性が得られ、また効果的な離型性も得やすい。

【0096】酸化チタン、アルミナ粒子への各種処理剤の処理法としては、水系媒体中で処理する方法、有機溶剤中で処理する方法、気相中で処理する方法などがある。

【0097】水系媒体中で処理する方法は、酸化チタン、アルミナを一次粒子となる様に分散し、シラン化合物を加水分解しながら処理をする。シリコンオイルの場合はエマルジョンを利用して処理をする。この処理法では、被処理粒子を製造してから乾燥工程を経ずに、水系ペーストのまま水系媒体中に分散できるので、一次粒子に分散し易い反面、処理後、処理粒子が親油性を示すので、粒子の合一が始まり、凝集体ができやすい傾向にある。

【0098】気相法のなかには、被処理粒子を機械的にあるいは気流で十分に攪はんしながら、処理剤を滴下または噴霧して処理する方法（これを「気相法1」と称す）がある。この際、反応機を窒素置換したり、50～350℃に加熱することも好ましい。また、処理剤の粘度が高い場合には、アルコール、ケトン、炭化水素等の溶剤を用いて希釈しても良い。また処理時に反応性を高めるために、アンモニア、アミン、アルコール、水などを添加しても良い。この処理法では反応がしっかり行なわれるので、高疎水化と均一性が得られやすい好ましい方法であるが、未処理の粒子を強く長時間攪はんすると、粒子の合一化が生じたり、処理の不均一性を生じやすいので注意が必要である。

【0099】気相法のもう一つの方法として、気相法（塩素法、低温酸化法等）で被処理粒子をキャリアガス中に生成させた直後に（取り出すことをせずに）処理剤を、場合によっては溶剤で希釈して、気化、霧化し気相中で被処理粒子に処理する方法（これを「気相法2」と称す）がある。この方法では気相法1の利点に加えて、被処理粒子が合一する前に処理が行なわれるので、凝集体ができにくく好ましい方法である。

【0100】有機溶剤中で処理する方法は、被処理粒子を有機溶剤中に分散させ、処理剤により処理し、濾別または溶剤を溜去してその後乾燥する方法である。凝集物を減らすために、この後ピンミル、ジェットミル等で解砕処理をほどこすことも好ましい。乾燥工程は静置下でも、流動させながらも良く、50～350℃程度に加熱することが好ましく、減圧しても良い。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、ヘキサン、アイソパー等の炭化水素系有機溶剤が好ましく用いられる。分散処理する方法としては、かくはん機、振とう機、粉碎機、混合機、分散機が用いられ、中でもセラミックス、メノウ、アルミナ、ジルコニア等でできたボール、ビーズ等のメディアを用いた分散機が好ましく用いられる。例えば、サンドミル、グレンミル、バスケットミル、ボールミル、サンドグライnder、ビスコミル、ペイントシェイカー、アトライター、ダイノミル、パールミルなどがあ

る。特に好ましい処理法としては、被処理粒子を有機溶剤中に分散させペーストとしてから処理剤を添加して分散機にかける方法、処理剤を含む有機溶剤の被処理粒子ペーストを分散機にかける方法、有機溶剤に処理剤と被処理粒子を加えペーストとしたものを分散機にかける方法、ペーストを分散機にかけながら処理剤を添加する方法がある。有機溶剤中で処理する方法は被処理粒子を分散した状態で処理でき、また処理後も合一が起こりにくく、凝集体が発生しづらいので好ましい方法である。

【0101】処理方法は上記の四つの方法が利用でき、処理剤は同時に処理しても良いし、順不同で数段階に分けて処理しても良い。また複数回に分けて処理する場合には、どのような処理法の組み合わせであっても良い。

【0102】またどの工程を用いても処理後に、ピンミル、ハンマミル、ジェットミル等の粉碎機を利用し解砕処理をほどこすことも凝集体を減らし本発明の酸化チタン、アルミナの効果を十分に発揮するためにも好ましい。

【0103】また、処理時における合一を防ぎ、凝集体の発生を押さえたり、均一な高疎水化と均一な離型性を達成するために、シラン化合物とシリコンオイルを同時に処理するか（処理剤として両者を同時に添加する）、シラン化合物で処理した後シリコンオイルで処理することが好ましい。処理法としては、有機溶剤中での処理・気相法が好ましい。中でも好ましい方法としては、有機溶剤中でシラン化合物とシリコンオイルを同時に処理する方法と気相法2で、シラン化合物とシリコンオイルを同時に処理する方法がある。また、水系媒体中、気相法、有機溶剤中でシラン化合物処理したものを有機溶剤中あるいは気相法でシリコンオイルで処理する方法がある。これらの方法のなかでシリコンオイルによる処理が有機溶剤中で行なわれることが特に好ましい方法である。

【0104】本発明でトナーの結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0105】例えば、ポリスチレン、ポリーパークロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレンーパークロルスチレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンー $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹

脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂、エポキシ樹脂があり、特にポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂である。

【0106】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ー2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリルニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0107】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていてもよくまた混合樹脂でもかまわない。

【0108】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0109】本発明の酸化チタン、アルミナは耐湿性に優れるので、帯電性において湿度の影響を受け易いポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂を含有するトナーに好適に用いられる。すなわち、これらの樹脂の弊害を補い、高湿下における良好な現像性を維持することができる。ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂は定着性に優れ、特にフルカラートナーにおいては混色性に優れるので好ましく用いられている。す

なわち、本発明の酸化チタン、アルミナをポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂を結着樹脂成分として含有しているトナーと用いると、定着性と高湿下の現像性、経時における放置安定性が得られる。更にカラートナーにおいては、優れた転写性と混色性が得られるので、美しいピクトリアル画像が得られる。

【0110】また、上述の理由から、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂の混合物、更にこれらの樹脂のグラフト共重合体、ブロック共重合体およびこれらの混合物にも好ましく用いられる。

【0111】本発明に用いられるエポキシ樹脂、ポリオール樹脂は以下のようなものである。例えば、骨格としてはビスフェノールA型、ハロゲン化ビスフェノールA型、ビフェニル型、サリゲニン型、スルホン型、長鎖ビスフェノール型、レゾルシン型、ビスフェノールF型、テトラヒドロキシフェニルエタン型、ノボラック型、アルコール型、ポリグリコール型、ポリオール型、グリセリントリエーテル型、ポリオレフィン型、エポキシ化大豆油、脂環型等のものが用いられ、好ましくはビスフェノール型のものが用いられる。さらにこれらのものに、硬化剤と反応させたもの、また末端エポキシ基を活性水素を有する化合物を反応させたもの、フェノール・多価フェノール類と反応させたもの、アミン類・多価アミン類と反応させたもの、カルボン酸・多塩基酸・酸無水物・エステル誘導体・ラクトンと反応させたもの、ポリアミドと反応させたもの、カルボン酸基を有するオリゴマーと反応させたものが好ましく用いられる。さらに、水酸基をカルボン酸・酸無水物・ラクトン・ラクタムと反応させたものが特に好ましく用いられる。

【0112】活性水素含有化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。フェノール類として、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミノフ

エノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられ、2価フェノール類として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS等が挙げられる。カルボン酸として、酢酸、プロピオン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸、マーガリン酸、アラギン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。エステル誘導体として、上記カルボン酸のアルキルエステルが挙げられ、なかでも低級アルキルエステルが好ましく、とくにはメチルエステル、エチルエステル等が好ましく用いられる。ラクトン類として、β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、β-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が挙げられる。アミンとして、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン等が挙げられる。

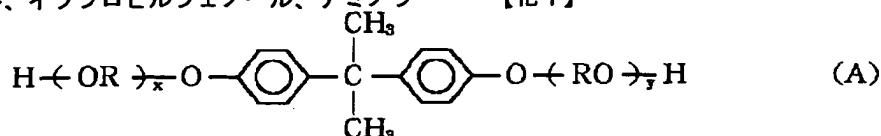
【0113】本発明に用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

【0114】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また

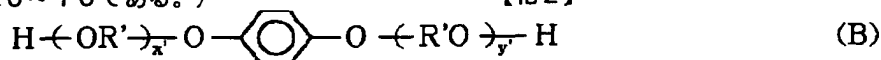
(A) 式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

【0115】

【化1】



【0116】(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x、yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)



【0119】(式中、R' は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は

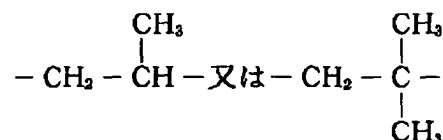
【0120】

【化3】

【0117】また(B)式で示されるジオール類；

【0118】

【化2】



であり、x'、y' は0以上の整数であり、かつ、x'+y'の平均値は0~10である。)が挙げられる。

【0121】2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル； $n$ -ドデセニルコハク酸、 $n$ -ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

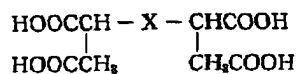
【0122】また、架橋成分としても働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが耐久性を向上させる上で好ましい。

【0123】3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0124】また、本発明における3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

【0125】

【化4】



【0126】(式中、Xは炭素数1以上の側鎖を1個以上有していてもよい炭素数30以下のアルキレン基又はアルケニレン基)で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

【0127】本発明に用いられるアルコール成分としては40~60mol%、好ましくは45~55mol%、酸成分としては60~40mol%、好ましくは55~45mol%であることが好ましい。

【0128】また3価以上の多価の成分は、全成分中の1~60mol%であることも好ましい。

【0129】また、現像性、定着性、耐久性、クリーニング性の点からスチレン系共重合体、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂、およびこれらのブロック共重合体、グラフト共重合体あるいはこれら樹脂の混合物が好ましい。

【0130】スチレン系樹脂およびスチレン系樹脂との混合物においてはGPCにより測定される分子量分布で $10^5$ 以上の領域にピークを有することが好ましく、更に $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の領域にもピークを有することが定着性、耐久性の点で好ましい。

【0131】このような樹脂成分は、たとえば以下に示すような方法を用いて得ることができる。

【0132】溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、ブロック共重合、グラフト化などを応用し、分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の領域にメインピークを有する重合体(L)と、 $10^5$ 以上の領域にメインピークを有する重合体あるいはゲル成分を含有する重合体(H)を形成する。これらの成分を熔融混練時にブレンドすることによって得ることができる。ゲル成分は熔融混練時に一部あるいは全部切断することができ、THF可溶分となって $10^5$ 以上の領域の成分としてGPCで測定されるようになる。

【0133】特に好ましい方法としては、重合体(L)または重合体(H)を溶液重合で形成し、重合終了時に、他方を溶媒中でブレンドする方法、一方の重合体存在下で他方の重合体を重合する方法、重合体(H)を懸濁重合で形成し、この重合体存在下で重合体(L)を溶液重合で重合して得る方法や溶液重合終了時に溶媒中で重合体(H)をブレンドする方法、重合体(L)存在下で、重合体(H)を懸濁重合で重合し得る方法などがある。これらの方法を用いることにより、低分子量分と高分子量分が均一に混合した重合体を得られる。

【0134】圧力定着方式に供せられるトナー用の結着樹脂としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、高級脂肪酸、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が挙げられる。これらは、単独でまたは混合して用いることができる。

【0135】結着樹脂としてスチレン系共重合体を使用する時には、良好な定着性、耐ブロッキング性、現像性を得る為に、以下のようなトナーが好ましい。

【0136】トナーのGPC(ジェルパーメーションクロマトグラフィ)による分子量分布において、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の領域、好ましくは $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域、特に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくともひとつのピーク(P1)が存在することで、良好な定着性、現像性、耐ブロッキング性を得ることができる。 $3 \times 10^3$ 未満では、良好な耐ブロッキング性が得られず、 $5 \times 10^4$ を超える場合には良好な定着性が得られない。また $10^5$ 以上の領域、好ましくは $3 \times$

$10^5 \sim 5 \times 10^6$ の領域に少なくともひとつのピーク(P2)が存在し、 $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の領域に $10^5$ 以上の領域での最大ピークがあることが特に好ましく、良好な耐高温オフセット性、耐ブロッキング性、現像性が得られる。このピーク分子量は、大きいほど高温オフセットには強くなるが、 $5 \times 10^6$ 以上の領域ピークが存在する場合には、圧力のかけることのできる熱ロールでは問題ないが、圧力のかけられない時には、弾性が大きくなり定着性に影響を及ぼすようになる。従って、中低速機で用いられる比較的圧力の低い加熱定着においては、 $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ 領域にピークが存在し、これが $10^5$ 以上の領域での最大ピークであることが好ましい。

【0137】また、 $10^5$ 以下の領域の成分を50%以上、好ましくは60~90%、特に好ましくは65~85%とする。この範囲内にあることで、良好な定着性と耐オフセット性が得られる。50%未満では、十分な定着性が得られないだけでなく粉砕性も劣るようになる。また90%を超えるような場合には、耐オフセット性、耐ブロッキング性に対して弱くなる傾向にある。

【0138】ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリオール系樹脂の使用時には、トナーのGPCによる分子量分布において分子量 $3 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$ の領域、好ましくは $4 \times 10^3 \sim 1.7 \times 10^4$ の領域、特に好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ の領域にメインピークが存在することが好ましい。また、磁性トナーに用いる場合には、 $1.5 \times 10^4$ 以上の領域に少なくとも1つのピークまたショルダーが存在するかあるいは $5 \times 10^4$ 以上の領域が5%以上であることが好ましく、 $M_w/M_n$ が10以上であることも好ましい。

【0139】以上のような分子量分布である時に良好な現像性、耐ブロッキング性、定着性、耐オフセット性を得ることができる。

【0140】メインピークが $3 \times 10^3$ 未満である場合には、耐ブロッキング性、現像性が低下しやすくなる。メインピークが $2.0 \times 10^4$ を超える場合には、良好な定着性が得られなくなる。 $1.5 \times 10^4$ 以上の領域にピーク、ショルダーが存在する場合や $5 \times 10^4$ 以上の領域が5%以上である場合や $M_w/M_n$ が10以上である場合には良好な耐オフセット性を得ることが可能となる。

【0141】また、本発明のトナーに用いる結着樹脂はガラス転移点( $T_g$ )が50~70℃であることが好ましい。 $T_g$ が50℃未満の場合には耐ブロッキング性が悪化してしまう。また $T_g$ が70℃を超える場合には定着性が悪化する。

【0142】本発明において、トナーのGPCによるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0143】すなわち、40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒と

してTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 $\mu$ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のもを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(HXL), G2000H(HXL), G3000H(HXL), G4000H(HXL), G5000H(HXL), G6000H(HXL), G7000H(HXL), TSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0144】また、試料は以下のようにして作製する。

【0145】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45~0.5 $\mu$ m、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0146】ガラス転移点の測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。定義は次のように定める。

【0147】ガラス転移点( $T_g$ )

昇温時のDSC曲線において比熱変化の現われる前後のベースラインの中間点を結ぶ線とDSC曲線の交点の温度。

【0148】また、定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から、次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。

【0149】パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪

酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

【0150】中でも好ましく用いられるワックスは、オレフィンを高圧下でラジカル重合あるいはチーグラ触媒を用いて重合した低分子量のポリオレフィン及びこの時の副生成物、高分子量のポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量のポリオレフィン、一酸化炭素、水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などから得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。あるいは、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステルあるいは、モンタン系誘導体である。また、脂肪酸等の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0151】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンプール、インダンスレンブルーがある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、好ましくは樹脂100質量部に対し0.1~20質量部、より好ましくは0.2~10質量部の添加量が良い。

【0152】更に、同様の目的で染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサントン系染料、メチン系染料があり、これらは好ましくは樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部、より好ましくは0.3~10質量部の添加量が良い。

【0153】本発明のシアン色、マゼンタ色、イエロー色のトナーに使用される着色剤としては、下記の有機顔料又は有機染料が好ましく用いられる。

【0154】顔料としてはジスアゾイエロー系顔料、不溶性アゾ系顔料、銅フタロシアニン系顔料、染料としては塩基性染料又は油性染料がある。

【0155】染料としては、例えばC. I. ダイレクトレッド1；C. I. ダイレクトレッド4；C. I. アシッドレッド1；C. I. ベーシックレッド1；C. I. モーダントレッド30；C. I. ダイレクトブルー1；C. I. ダイレクトブルー2；C. I. アシッドブルー9；C. I. アシッドブルー15；C. I. ベーシックブルー3；C. I. ベーシックブルー5；C. I. モーダントブルー7等が挙げられる。

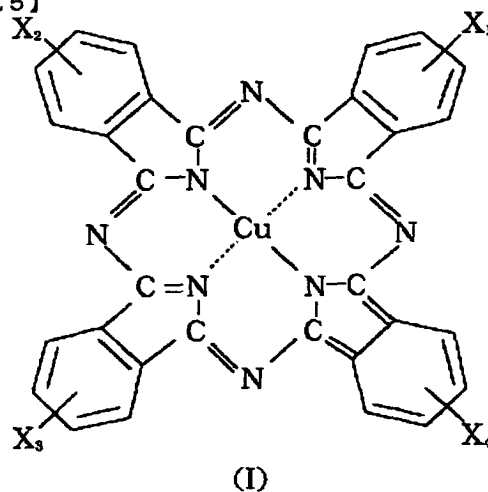
【0156】顔料としては、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラソロンオレンジG、ベンジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、プリリアントカーミン38、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フ

タロシアニンプール、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等が挙げられる。

【0157】特に好ましくはC. I. ピグメントイエロー83；C. I. ピグメントイエロー97；C. I. ピグメントイエロー17；C. I. ピグメントイエロー15；C. I. ピグメントイエロー13；C. I. ピグメントイエロー14；C. I. ピグメントイエロー12；C. I. ピグメントレッド5；C. I. ピグメントレッド3；C. I. ピグメントレッド2；C. I. ピグメントレッド6；C. I. ピグメントレッド7；C. I. ピグメントレッド57；C. I. ピグメントレッド122；C. I. ピグメントブルー15；C. I. ピグメントブルー16又は下記で示される構造式(I)を有する、フタロシアニン骨格に置換基を2~3個置換した銅フタロシアニン系顔料が挙げられる。

【0158】

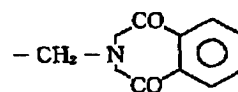
【化5】



【0159】【式中、X1、X2、X3及びX4は、

【0160】

【化6】



【0161】又はHを示す。但し、X1~X4のすべてが-Hの場合を除く。】

【0162】染料としては、C. I. ソルベントレッド49；C. I. ソルベントレッド52；C. I. ソルベントレッド109；C. I. ベイシックレッド12；C. I. ベイシックレッド1；C. I. ベイシックレッド3bが挙げられる。

【0163】その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂100質量部に対して12質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5~7質量部が好ましい。

【0164】12質量部を超えると、イエローと他の色

との混合で生成されるグリーン色、レッド色の再現性が劣る。さらに人間の肌色の再現性にも劣るようになる。

【0165】その他マゼンタトナー、シアントナーについては、結着樹脂100質量部に対しては15質量部以下、より好ましくは0.1~9質量部が好ましい。

【0166】黒色の着色剤としては、染顔料を混色させたもの、カーボンブラック、黒色を呈する金属酸化物などが好ましく用いられる。これらの着色剤は、結着樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部で用いられる。

【0167】また着色剤に磁性を有するものを用いれば、磁性材料としての役割をかねさせることもでき、磁性トナーとしても使用しうる。このような着色剤としての磁性粉は、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの酸化鉄：鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガ、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、磁性酸化鉄の表面あるいは内部にSi、Al、Mg等の金属イオンの酸化物、含水酸化物、水酸化物等の化合物を含むものが好ましく用いられる。特にケイ素元素を含有する磁性酸化鉄が好ましく、その含有率が磁性粉を基準として0.1~3質量%であることが好ましい。更に好ましくは0.15~3質量%であり、特に好ましくは0.2~2.0質量%である。

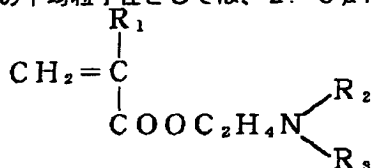
【0168】磁性粉の形状としては、6面体、8面体、10面体、12面体、14面体などの多面体、針状、鱗片状、球形、不定形のものが用いられる。

【0169】磁性粉の窒素ガス吸着法によるBET比表面積としては、 $1\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 、さらには $2\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$ のものが好ましく、さらには、 $3\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ のものが好ましい。

【0170】磁性粉の飽和磁化としては、 $796\text{kA}/\text{m}$ の磁場で、 $5 \sim 200\text{Am}^2/\text{kg}$ 、さらには $10 \sim 150\text{Am}^2/\text{kg}$ の範囲のものが好ましい。

【0171】磁性粉の残留磁化としては、 $796\text{kA}/\text{m}$ の磁場で、 $1 \sim 100\text{Am}^2/\text{kg}$ 、さらには $1 \sim 70\text{Am}^2/\text{kg}$ が好ましい。

【0172】磁性粉の平均粒子径としては、 $2.0\mu\text{m}$



(C)

[  $\text{R}_1$ : H,  $\text{CH}_3$

$\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ : 置換または未置換のアルキル基 (好ましくは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ ) ]

で表わされるモノマーの単重合体：前述したステレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合

以下、好ましくは $0.03 \sim 1.0\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.6\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.4\mu\text{m}$ のものが良い。

【0173】磁性粉をトナー中に含有させる量としては、結着樹脂100質量部に対し10~200質量部、好ましくは20~170質量部、特に好ましくは30~150質量部である。

【0174】以上のような着色剤を用いて本発明のトナーは一成分系現像剤又は二成分系現像剤として用いられる。

【0175】本発明のトナーに適切な帯電量をトナーに与えるため、次の荷電制御剤を添加することも好ましく、他の構成材料ごとによって、添加する化合物の種類、添加量によってその程度をコントロールすることができる。

【0176】トナーを正荷電性に制御するものとして下記の物質がある。

【0177】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物：トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシー-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金属塩：ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物、イミダゾール化合物。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。また一般式

(C)

【0178】

【化7】

性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹

脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

【0179】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

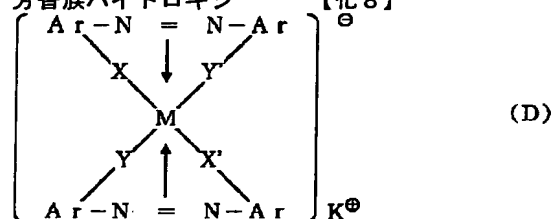
【0180】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシ

カルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0181】また次に示した一般式（D）で表わされるアゾ系金属錯体が好ましい。

【0182】

【化8】



〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Mn, Fe等があげられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基などがあげられ、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、ニトロ基、ハロゲン基、カルボキシ基、アニリド基および炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基などがある。X, X', Y, Y' は-O-, -CO-, -NH-, -NR-（Rは炭素数1～4のアルキル基）である。K<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムあるいはなしを示す。〕

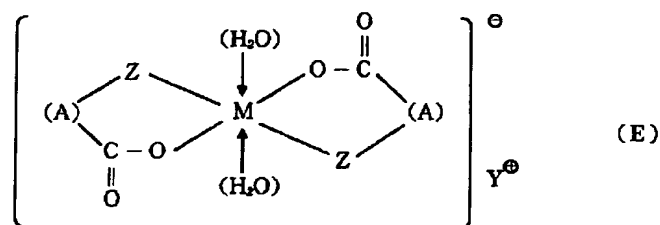
【0183】特に中心金属としてはFe, Crが好ましく、置換基としてはハロゲン、アルキル基、アニリド基が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アルカリ金属、アンモニウム、脂肪族アンモニウムが好ましい。またカウンターイオンの異なる錯塩の混合物も好ましく用いられる。


【0184】あるいは次の一般式（E）に示した塩基性有機酸金属錯体も負帯電性を与えるものであり、本発明に使用できる。

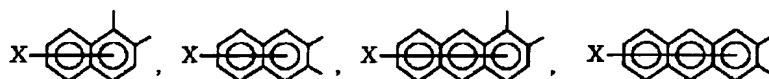
【0185】

【化9】

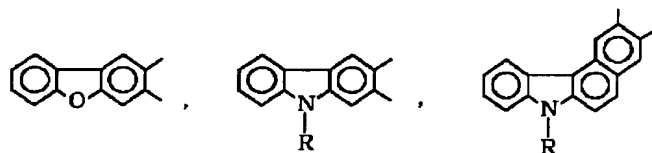




〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Zn、Al、Si、Bなどが挙げられる。Aは  (アルキル基などの置換基を有していてもよい)、



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基を示す) および



(Rは、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル又はアルケニル基を示す) を表わす。

Y<sup>⊕</sup>は水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族アンモニウムあ

るいはなし等が挙げられる。Zは-O-あるいは  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$  である。]

【0186】特に中心金属としてはFe、Cr、Si、Zn、Alが好ましく、置換基としてはアルキル基、アニリド基、アリール基、ハロゲンが好ましく、カウンターイオンは水素、アルカリ金属、アンモニウム、脂肪族アンモニウムが好ましい。

【0187】電荷制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いられる。また、外添する場合は、樹脂100質量部に対し0.01~10質量部が好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー粒子表面に固着させるのが好ましい。

【0188】本発明に係るトナーを製造するにあたっては、上述した様なトナー構成材料をボールミル、その他の混合機により充分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて良く混練し、混練物を冷却固化後、機械的な粉碎、粉碎物の分級によってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂の溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法；結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてト

ナーを得る重合法によるトナーの製造法がある。本発明に係るトナーは、コア材及びシェル材から成るマイクロカプセルトナーであっても良い。

【0189】本発明のトナーは、以上のようなトナーに本発明の特徴とする酸化チタン、アルミナをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合して得ることができる。

【0190】更に必要に応じ以下の添加剤を添加しても良い。

【0191】現像性、耐久性を向上させるために次の無機粉体を添加することもできる。マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンなどの金属酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムなどの複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム等の金属塩；カオリンなどの粘土鉱物；アパタイトなどリン酸化合物；シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素などのケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトなどの炭素粉末が挙げられる。なかでも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムなどが好ましい。

【0192】同様の目的で、以下の有機粒子や複合粒子を添加することもできる。ポリアミド樹脂粒子、シリコ

ーン樹脂粒子、シリコーンゴム粒子、ウレタン粒子、メラミンホルムアルデヒド粒子、アクリル樹脂粒子などの樹脂粒子；ゴム、ワックス、脂肪酸系化合物、樹脂等と金属、金属酸化物、塩、カーボンブラック等の無機粒子とからなる複合粒子が挙げられる。

【0193】更に次のような滑剤粉末を添加することもできる。テフロン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂；フッ化カーボンなどのフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；硫化モリブデン、アミノ酸およびアミノ酸誘導体が挙げられる。

【0194】本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合には、キャリアと混合して用いられ、トナーとキャリアの混合比は、トナー濃度として0.1～50質量%で用いられ、好ましくは0.5～20質量%、より好ましくは3～10質量%である。

【0195】このキャリアコア材料としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、コバルト、ニッケル銅、亜鉛、マンガン、クロム希土類の金属、それらの合金、化合物、酸化物、磁性フェライトなどが用いられる。なかでもフェライトキャリアを98質量%以上含有するものが好ましく用いられる。キャリアの製造方法として特別な制約はない。コア材の表面を樹脂等で被覆したコートキャリアは特に好ましい。被覆する方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて被覆液を調製し、該被覆液をキャリア粒子表面に塗布しキャリア粒子表面に付着せしめる方法、単にキャリア粒子と被覆粉体を乾式混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

【0196】コートキャリアの被覆用に用いられる結着樹脂としては、スチレン、クロルスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類の単独重合体あるいは共重合体などが挙げられ、特に代表的な結着樹脂としては、導電性微粒子の分散性やコート層としての製膜性、トナーspent防止、生産性という点などから、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンが挙げられる。更にポリカーボネート、フェノール樹脂、

ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド等が挙げられる。特にspent防止という観点から、臨界面張力の小さい樹脂、例えばポリオレフィン、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等を含んでいることがより望ましい。

【0197】なおブレンド量は、全バインダー量に対するフッ素系樹脂またはポリオレフィン系樹脂またはシリコーン系樹脂の割合は、1.0～60質量%が適当であり、特に2.0～40質量%が望ましい。含有量が1.0質量%未満であると、表面改質効果が十分でなく、トナーspentに効果がない。一方60質量%を超えると、両者が均一に分散されにくいため、体積抵抗値に部分的なムラが生じ、帯電特性が悪くなるためである。

【0198】なおキャリアの被覆用結着樹脂として用いられるフッ素樹脂としては、例えばフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等と他のモノマーとの溶剤可溶性の共重合体が挙げられる。

【0199】またキャリアの被覆用結着樹脂として用いられるシリコーン樹脂としては、例えば信越シリコーン社製KR271、KR282、KR311、KR255、KR155（ストレートシリコーンワニス）、KR211、KR212、KR216、KR213、KR217、KR9218（変性用シリコーンワニス）、SA-4、KR206、KR5206（シリコーンアルキッドワニス）、ES1001、ES1001N、ES1002T、ES1004（シリコーンエポキシワニス）、KR9706（シリコーンアクリルワニス）、KR5203、KR5221（シリコーンポリエステルワニス）や東レシリコーン社製のSR2100、SR2101、SR2107、SR2110、SR2108、SR2109、SR2400、SR2410、SR2411、SH805、SH806A、SH840等が用いられる。

【0200】上記の材料の使用量は、適宜決定すれば良いが、一般的には総量でキャリアに対し0.1～30質量%（好ましくは0.5～20質量%）が好ましい。

【0201】キャリアの平均粒径は20～100 $\mu$ m、好ましくは25～70 $\mu$ m、より好ましくは25～65 $\mu$ mを有することが好ましい。

【0202】特に好ましいキャリアとしては、Cu-Zn-Fe〔組成重量比（5～20）：（5～20）：（30～80）〕の3元系のフェライト粒子であり、その表面をフッ素系樹脂又はスチレン系樹脂又はシリコーン樹脂又はそれらの混合樹脂で被覆したものが挙げられる。例えば混合樹脂としてポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；等を90：1

0~20:80、好ましくは70:30~30:70の重量比率の混合物が挙げられる。コーティング剤を0.01~5質量%、好ましくは0.1~1質量%コーティングし、250メッシュをパスし350メッシュにオンするキャリア粒子が70質量%以上ある上記平均粒径を有するコート磁性フェライトキャリアが好ましいキャリアとして挙げられる。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体(10:90~90:10)が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体(20:80~80:20)、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル共重合体(20~60:5~30:10~50)が例示される。

【0203】粒度分布のシャープな上記コート磁性フェライトキャリアは、本発明のトナーに対し、好ましい摩擦帯電を付与し、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0204】本発明のトナーとキャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、1質量%~15質量%、好ましくは2質量%~13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が1質量%未満では画像濃度が低くなり、15質量%を超えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短縮しがちである。

【0205】本発明のトナーは離型性が良く、転写性に優れているので、潜像保持体上に形成されたトナー像を記録材あるいは中間転写体に転写する画像形成方法において、記録材上あるいは中間転写体上に複数の潜像保持体上のトナー像を多重転写する画像形成方法に好ましく用いられる。

【0206】また、潜像保持体上あるいは中間転写体上に形成されたトナー像を記録材に転写する画像形成方法において、該潜像保持体上あるいは中間転写体上に複数のトナーにより形成された多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成方法にも好ましく用いられる。

【0207】

【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。

#### 【0208】画像形成方法

##### 画像形成方法例1(画像形成法1)

図1に示されるような装置を用いた。すなわち、潜像保持体として負帯電極性のOPC感光体1を備え、感光体1の周囲には、ローラー状電極からなる一次帯電器3、複数の現像剤を有する回転式現像器4、転写装置10A及びクリーニング器26が設置されている。ここで帯電ローラー3としては、例えばEPDM等の導電性弾性層上に、例えばウレタンゴム層、ナイロン系の表層などを積層し、総抵抗値として $10^5 \sim 10^7 \Omega$ 程度に調整したものが用いられる。

【0209】帯電ローラー3により感光体1を帯電するには、直流又はこれに交流を重ねたバイアス電圧を帯電ローラー3に印加して行われる。ここでは、直流720Vと交流1800Vp-p(P-Pはピーク間電圧)とを重ねたバイアス電圧により、感光体1を約700Vに均一に帯電した。

【0210】図の露光装置はレーザーダイオード11、多面鏡13等により走査光16を形成し、感光ドラム1上を主走査方向に走査する。このとき露光を受けた部分の表面電位は約100Vに減衰し、この減衰域が負極性トナーにより反転現像を受ける。

【0211】一方、現像後のトナー像は転写部位にて転写ドラムを介して予め転写ドラム上に保持された転写材29に転写される。このとき、転写ドラム10の構成としては、アルミニウム等の導電性基板10a上に、厚さ5mm、硬度80度(アスカF測定による)、体積抵抗率 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の発泡EPDMゴム層による導電性弾性層10bを形成し、更に、その上を体積抵抗率 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ40 $\mu\text{m}$ のウレタン製誘電層である10cでコートしたものをを用いた。そして、感光体1と転写ドラム10との当接は、転写ドラム10の両端に設けた絶縁性のフランジである突当て部10dで行い、感光体1に対する弾性体10bの侵入量を約0.3mmとして、ニップでの当接圧を常に一定とした。また、転写時には基板10aに対し、1色めは+750V、2色め以降は順次250Vずつ更に電圧を高めてゆく様に転写電圧をV<sub>T</sub>を設定して印加していった。

##### 【0212】画像形成方法例2(画像形成法2)

図5のような構成に成っている画像形成方法を用いた。すなわち、装置本体90内に画像形成部Pa、Pb、PcおよびPdが配置され、該画像形成部の下方に位置して、駆動ローラー91、92、106間にベルト88を巻回した転写材搬送手段が配設されていて、上記ベルト88は矢印方向に回転される。また、上記ベルト88の右側には、給紙機構93が配置され、該給紙機構93を介して転写材107がベルト88上に送り込まれるようになっている。各画像形成部Pa、Pb、PcおよびPdにて転写が終了した転写材107はベルト88の左側から定着器87へと送出されるようになっている。そして、定着された転写材107は排出口94を介して装置本体90外へと排出される。搬送手段の上方に並設された第1、第2、第3および第4の画像形成部Pa、Pb、PcおよびPdは潜像保持体としての感光体81a、81b、81cおよび81dを各別に保有しており、該感光体81a、81b、81cおよび81dのそれぞれの上部左側に帯電器82a、82b、82cおよび82dが設けられている。

【0213】また、感光体81a、81b、81cおよび81dの上方にはレーザービームスキャナ96a、96b、96cおよび96dが配設されており、これらはそ

れぞれ、半導体レーザー、ポリゴンミラー、 $f\theta$ レンズなどからなり、原稿から読み取った電気デジタル画像信号の入力を受けて、その信号に対応して変調されたレーザービームを帯電器 82a、82b、82c および 82d と、現像器 83a、83b、83c および 83d との間でそれぞれ感光体 81a、81b、81c および 81d の母線方向に走査して、露光することにより潜像を形成するのである。この点について更に詳述すると、第 1 画像形成部 P<sub>a</sub> のレーザスキャナ 96a にはカラー画像のイエロー成分に対応する画素信号が、第 2 画像形成部 P<sub>b</sub> のレーザスキャナ 96b にはカラー画像のマゼンタ成分に対応する画素信号が、それぞれ入力され、そして、第 3 画像形成部 P<sub>c</sub> のレーザスキャナ 96c と第 4 画像形成部 P<sub>d</sub> のレーザスキャナ 96d とには、シアン成分像に対応する画素信号と、黒成分像に対応する画素信号とがそれぞれ入力される。

【0214】前記給紙機構 93 は、給紙ガイド 97 とセンサー 98 とを備え、転写材 107 が給紙ガイド 97 に挿入されると、その先端をセンサー 98 で検知して、感光体 81a、81b、81c および 81d へ回転始動の信号を送り、同時に駆動ローラー 91、92、106 も駆動し、ベルト 88 を回動させる。また、ベルト 88 へ給紙された転写材 107 は吸着帯電器 99、102 からコロナ放電を受けて、ベルト 88 の表面に確実に吸着される。なお、本実施例では、吸着帯電器 99、102 の高電圧の極性は互いに反対になるように設定されている。

【0215】しかし、転写材 107 の先端が各センサー 100a、100b、100c および 100d を遮断する位置へ送られてくると、その信号により回転中の感光体 81a、81b、81c および 81d に対する画像形成が順次開始される。転写材 107 が第 4 画像形成部 P<sub>d</sub> を通過すると、AC 電圧が除電器 95 に加えられ、転写材 107 は除電され、ベルト 88 から分離され、その後、定着器 87 に入り、画像定着され、排出口 94 から排出される。

【0216】なお、上記実施例では、搬送手段として使用されるベルト 88 は、伸びが少なくかつ駆動ローラーの回転制御が効率良く伝達される材料、例えばポリウレタンベルト（北辰工業（株）製）が選択される。上記ベルトは、例えば、厚みが約 100  $\mu\text{m}$ 、ゴム硬度 97

度、引っ張り弾性率 16000  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  であるポリウレタンであるとよい。

### 【0217】画像形成方法例 3（画像形成法 3）

図 3 に示す画像形成方法を用いた。また、これに用いた画像保持媒体（中間転写体）42 の実施例を図 6 に示す。図 6 において、中間転写体 42 はアルミ等の導電性を有するドラム 52 上に体積抵抗率  $10^6 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$  の導電性ゴム 53 を厚さ 2mm でライニングしたものである。図 3 において、現像部 46 における現像色の順序はイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックとして、各色毎の中間転写体 42 上への転写電圧を順次高くした。中間転写体 42 上に転写する前に感光体 43 上の余分な電荷を除去し、転写電圧を低下させるために感光体 43 上に除電用の光を照射する転写前除電器 47 を用いた。

【0218】これにより画像保持媒体 42 上に形成されたトナー画像は画像表面よりブラック、シアン、マゼンタ、イエローの順となる。中間転写体 42 上にトナー画像が全て形成された後、転写器 49 が中間転写体 42 上に接触する位置に来て、中間転写体 42 上のトナー画像が記録紙 54 上に転写される。転写器 49 は中間転写体 42 上にトナー画像が形成されている間は中間転写体 42 より離れており、記録紙 54 への転写の際にのみ中間転写体 42 に一定の圧力で当接され、電圧を加えることで転写する。ここで記録紙 54 上への転写電圧を低下するために感光体 43 より中間転写体 42 上にトナー画像を全て転写した後、中間転写体 42 のアルミ管 52 をアースに落とすようにした。

### 【0219】画像形成方法例 4（画像形成法 4）

図 4 に示す画像形成方法は次のような構成になっている。すなわち、単一の像担持体の周囲に帯電ユニット、露光ユニット、各色トナー画像を順次現像する複数の現像ユニットを配置してなるトナー粉像形成部と該画像担持体上にトナー画像がすべて形成された後に、記録紙へのトナー画像の当接転写を行い、定着ユニットにて定着する画像形成方法である。

【0220】処理酸化チタン、アルミナの製造例  
実施例に用いられる被処理粒子を表 1 に示す。

【0221】

【表 1】

被処理 粒 子	組 成	製 法	結晶型	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1 次粒径 ( $\mu\text{m}$ )
A	$\text{TiO}_2$	硫酸法	ルチル型	90	0.018
B	$\text{TiO}_2$	塩素法	混晶型	50	0.022
C	$\text{Al}_2\text{O}_3$	火焔分解法	$\delta$ 型	95	0.013

【0222】処理法は以下の方法により行なった。

### 【0223】有機溶剤法（溶剤法）

容器中にトルエン 1kg と被処理粒子 200g を入れ、ミキサーにより攪はんしてスラリーとし、ここに処分量

の処理剤を添加し、更にミキサーで十分に攪はんした。このスラリーをジルコニアボールをメディアとするサンドミルに 30 分間かけた。

【0224】スラリーをサンドミルから取り出し、60

℃で減圧しながらトルエンを除去した後、ステンレス容器中で攪はんしながら250℃で2時間乾燥した。ここで得られた粉体をハンマミルにて解砕処理をし、処理粒子を得た。

# 【0225】気相法

密閉型高速攪はんミキサーに被処理粒子20gを入れ、窒素置換した。穏やかに攪はんしながら処理剤を、必要に応じて適当量のn-ヘキサンで希釈して噴霧し、更に被処理粒子180gを添加すると同時に残りの処方量の処理剤を噴霧し、添加終了後室温で10分間攪はんした

後、高速攪はんしながら加熱し300℃に昇温させて1時間攪はんした。攪はんしながら室温に戻し、ミキサーから粉体を取り出し、ハンマミルにて解砕処理をし、処理粒子を得た。

【0226】実施例に用いられる処理粒子の製法、処方を表2に示し、物性を表3、4に示す。処理剤・希釈剤の処理量は被処理粒子100質量部に対する質量部である。

# 【0227】

【表2】

処理粒子	被処理粒子	処理法	処理剤1	処理剤2	希釈剤・その他
1	A	溶剤法	i-ブチルメチルジシラン 10質量部	ジメチルジシラン 50mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
2	A	溶剤法	i-ブチルメチルジシラン 10質量部	—	—
3	A	溶剤法	—	ジメチルジシラン 50mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
4	A	溶剤法	t-ブチルメチルジシラン 5質量部	ジメチルジシラン 50mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
5	2	溶剤法	—	ジメチルジシラン 50mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
6	2	気相法	—	ジメチルジシラン 20mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
7	B	気相法	n-ブチルメチルジシラン 12質量部	ジメチルジシラン 20mm <sup>2</sup> /s 8質量部	—
8	C	溶剤法	i-ブチルメチルジシラン 10質量部	ジメチルジシラン 50mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
9	C	気相法	ヘキサフルオロジシラン 20質量部	ジメチルジシラン 100mm <sup>2</sup> /s 5質量部	n-ヘキサン 15質量部
10	C	気相法	ジメチルジシラン 5質量部	ジメチルジシラン 50mm <sup>2</sup> /s 20質量部	n-ヘキサン 20質量部
11	A	溶剤法	1,2-ジクロロエタン 10質量部	ジメチルジシラン 500mm <sup>2</sup> /s 10質量部	—
12	B	溶剤法	フェニルメチルジシラン 15質量部	ジメチルジシラン 20mm <sup>2</sup> /s 7質量部	—

# 【0228】

【表3】

処理粒子	19/1- <i>n</i> 濡れ性半値 (%)	19/1- <i>n</i> 濡れ性終点 (%)	19/1- <i>n</i> 疎水化度 (%)	含水率 (質量%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
1	70	75	80	0.93	0.021
2	51	55	58	1.68	0.019
3	53	73	75	1.17	0.020
4	59	78	81	1.03	0.021
5	66	76	79	1.02	0.023
6	64	69	73	0.48	0.025
7	67	72	73	0.65	0.025
8	67	72	75	0.85	0.017
9	63	68	69	0.79	0.019
10	64	67	69	0.77	0.022
11	69	75	83	1.02	0.022
12	66	71	74	1.22	0.023

【0229】

【表4】

処理粒子	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	高密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	摩擦帯電量 ( $\text{mC}/\text{kg}$ )
1	33	0.25	- 55
2	85	0.23	- 44
3	48	0.17	- 33
4	43	0.23	- 35
5	35	0.29	- 40
6	36	0.31	- 52
7	24	0.16	- 25
8	51	0.15	- 33
9	73	0.12	- 21
10	41	0.19	- 44
11	26	0.41	- 55
12	23	0.42	- 45

【0230】

結着樹脂の製造例

テレフタル酸	6. 0mol
n-ドデセニル無水琥珀酸	3. 0mol
ビスフェノールAプロピレンオキサイド 2. 2モル付加物	10. 0mol
ジブチルチンオキサイド	0. 05g

【0231】上記化合物を反応器に入れ、温度計、撹はん棒、コンデンサー、窒素導入管を取り付け、窒素置換した後、撹はんしながら徐々に昇温し、170℃で5時

間反応させ、次いで190℃に昇温し、4時間反応させた。その後、以下の化合物を加えた。

無水トリメリット酸	0. 7mol
ジブチルチンオキサイド	0. 3g

【0233】その後、190℃で3時間反応させ、さらに200℃に昇温し、減圧(15hPa)して5時間反応させ脱水縮合させ、反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。

【0234】このポリエステル樹脂は、ピーク分子量8,700、ガラス転移点64℃であった。

【0235】

分級品の製造例

上記ポリエステル樹脂	100質量部
銅フタロシアニンフタリイミド誘導体顔料	5質量部
ジ- <i>n</i> -ブチルサリチル酸クロム錯体	4質量部

【0236】上記の原材料をヘンシェルミキサで前混合したのち、130℃に設定した二軸押し出し機によって熔融混練した。混練物を冷却後、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、風力分級機を用いて分級し、

重量平均径8 $\mu\text{m}$ のシアン分級品を得た。

【0237】また顔料をC. I. Pigment Red 122 5質量部、C. I. Pigment Yellow 17 3. 5質量部、カーボンブラック5質

量部に変更する以外は同様にしてマゼンタ分級品、イエロー分級品、ブラック分級品を得た。

【0238】トナーおよび現像剤の製造例

分級品100質量部に対し、表5に示す処方で、ヘンシ

エルミキサで十分撹はんし、本発明の酸化チタン、アルミナを外添混合しトナーを得た。

【0239】

【表5】

トナー	分級品	酸化チタン・アルミナ	添加量
シアントナー1	シアン分級品	処理粒子1	1.5 質量部
シアントナー2	シアン分級品	処理粒子2	1.5 質量部
シアントナー3	シアン分級品	処理粒子3	1.5 質量部
シアントナー4	シアン分級品	処理粒子4	1.5 質量部
シアントナー5	シアン分級品	処理粒子5	1.5 質量部
シアントナー6	シアン分級品	処理粒子6	1.5 質量部
シアントナー7	シアン分級品	処理粒子7	2.0 質量部
シアントナー8	シアン分級品	処理粒子8	1.5 質量部
シアントナー9	シアン分級品	処理粒子9	1.5 質量部
シアントナー10	シアン分級品	処理粒子10	1.5 質量部
シアントナー11	シアン分級品	処理粒子11	1.5 質量部
シアントナー12	シアン分級品	処理粒子12	2.0 質量部
マゼンタトナー1	マゼンタ分級品	処理粒子1	1.5 質量部
イエロートナー1	イエロー分級品	処理粒子1	1.5 質量部
ブラックトナー1	ブラック分級品	処理粒子1	1.5 質量部

【0240】実施例1

シアントナー1から作製した現像剤を画像形成法1の構成を有する画像形成法を用いた転写当接圧力を $1.0 \times 10^{-3} \text{MPa}$ に設定し、 $23^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$ 下で10,000枚の耐刷試験を行なった。

【0241】濃度はマクベス濃度計RD918型（マクベス社製）でSPIフィルターを使用して反射濃度測定を行ない、5mm丸の画像を測定し画像濃度とした。

【0242】画像上のかぶりは反射濃度計（リフレクトメーター モデルTC-6DS 東京電色社製）を用いて行ない、画像形成後の白地部反射濃度最悪値を $D_s$ 、画像形成前の転写材の反射平均濃度を $D_r$ とし、 $D_s - D_r$ をかぶり量としてかぶりの評価を行なった。この値が1%以下の場合にはかぶりが非常に良好なレベルであり、1.5%以下であれば実質的にかぶりの良好な画像であり、2%以下であれば実用上問題がない。

【0243】転写効率は転写電流 $250 \mu\text{A}$ 時の感光体上の転写前後のトナー像のマクベス濃度の変化から求める。転写紙上の定着後の画像のマクベス濃度が1.5となる時の感光ドラム上の転写前後の画像をポリエステルフィルムの接着テープで移し取り、それぞれおよびテープのみを転写紙に貼り付け、マクベス濃度測定を行なう。転写前の濃度を $D_a$ 、転写後の濃度を $D_b$ 、テープのみの濃度を $D_c$ としたとき、転写効率は次式で求められるもので定義する。

$$\text{【0244】転写効率} = \{ [(D_a - D_c) - (D_b - D_c)] / (D_a - D_c) \} \times 100$$

【0245】すなわちこの値が高いほど転写効率が高く、転写性が良好である。

【0246】また転写ラチチュードは、16階調の画像を形成させ、転写電流を変化させて得られる転写画像を定着したものを目視により判断する。全階調の画像が転写ムラ、がさつき、とびちりの良好な画像が得られている転写電流の範囲を求める。すなわち転写性に優れていれば、低転写電流でもきちんと転写し、転写むらもなく画像濃度がしっかりしており階調性のある画像が得られる。また、転写性に優れたトナーは必要以上に高転写電流にすることがないので、がさつき、とびちりの良好な画像が得られる。すなわち転写良好な転写電流値が低いところから始まり転写上限までの幅が広いものが、転写性に優れており、転写ラチチュードが広いトナーである。つまり転写ラチチュードが広ければ、転写材、画像形成環境の適用範囲が広くなると共に、画像形成装置の転写制御を容易なものとすることができる。

【0247】転写中抜けは文字部における中抜けを目視により判断した。A：中抜けはほとんどない。B：中抜けがわずかにある。C：中抜けはあるが実用上問題なし。D：中抜けが目立ち実用上不可である。

【0248】階調性は16階調の画像を目視より判断した。A：16階調確認でき、ハーフトーン部にがさつきがなく、ハイライト部もきちんと再現されている。B：16階調確認できるが、ハーフトーン部に多少がさつきがみられる。C：ハイライト部再現が悪くなって来ているが実用上問題なし。D：14階調以上確認できず、実用上不可。

【0249】表6に試験時の初期、1,000枚目、10,000枚目のかぶり、画像濃度、ライン部の転写中抜け、階調性を示し、表7に1,000枚時における転

写効率、転写ラチチュードを示す。

【0250】更に、30℃、80%RHの環境下で耐刷試験を行なった。現像器および補給用トナーを試験環境に1週間なじませてからスタートし、1,000枚プリントした。その後この環境に1週間放置してから再スタートし、1,000枚プリントし更に2週間放置して1,000枚プリントした。各ステップの初期、100枚目、1,000枚目のかぶり、画像濃度、ライン部の転写中抜け、階調性を表8、9、10に記する。

【0251】表6、7と表8、9、10に示す通り、通常環境下、高温高湿下において本発明の画像形成方法はシアントナー1において、画像濃度が高く、かぶりもなく、ライン部の中抜けもなく、階調性の優れた鮮明なシアン画像が得られた。また転写効率も良く、転写ラチチュードの広いトナーであった。

【0252】実施例2～10  
シアントナー4～12を実施例1と同様の評価を行なった結果を表6、7と表8、9、10に記す。

【0253】比較例1  
シアントナー2を実施例1と同様の評価方法で転写当接圧のみを $5.0 \times 10^{-5} \text{MPa}$ に設定し評価を行なった結果を表6、7と表8、9、10に記すが、文字部の中抜けがみられ、転写ラチチュードが狭かった。また高湿下における現像性に劣り、とくに初期および放置後のスタート時のかぶりが悪かった。

【0254】比較例2  
シアントナー3を実施例1と同様の評価方法で転写当接圧のみを $5.0 \times 10^{-5} \text{MPa}$ に設定し評価を行なった結果を表6、7と表8、9、10に記す。文字部の中抜け、転写ラチチュードには問題なかった。

【0255】しかし、高湿下における現像性に劣り、特に初期および放置後のスタート時のかぶりが悪かった。

【0256】実施例11～17  
シアントナー1を用い画像形成法1～4によって表11に示す条件にて、23℃、60%RH下で10,000の耐刷試験を行った。

【0257】表12に試験時の初期、1,000枚目、10,000枚目のかぶり、画像濃度、ライン部の転写中抜け、階調性を、表13に1,000枚時における転写効率、転写ラチチュードを示す。

【0258】さらに、30℃、80%RHの環境下で耐刷試験を行った。現像器および補給用トナーを試験環境に1週間なじませてから、スタートし1,000枚プリントした。その後、この環境に1週間放置してから再スタートし1,000枚プリントし、更に2週間放置して1,000枚プリントした。各ステップの初期、100枚目、1,000枚目のかぶり、画像濃度、ライン部の転写中抜け、階調性を表14、15、16に記す。

【0259】表12、13と表14、15、16に示す通り、通常環境下、高温高湿下において本発明の画像形成方法はシアントナー1において、画像濃度が高く、かぶりもなく、ライン部の中抜けもなく、階調性に優れた鮮明なシアン画像が得られた。また、転写効率も良く、転写ラチチュードの広いトナーであった。

【0260】比較例3  
実施例1と同様の評価方法で転写当接圧のみを $5.0 \times 10^{-5} \text{MPa}$ に設定し評価を行った結果を表12、13に記すが、文字部の中抜けがみられ、転写ラチチュードが狭かった。

【0261】実施例18  
シアントナー1、マゼンタトナー1、イエロートナー1、ブラックトナー1から作製した現像剤を市販のデジタルフルカラー電子写真複写機（カラーレーザーコピー550 キヤノン株式会社製）にて、23℃、60%RH下で2,000枚のフルカラー複写試験を行なった。この際、転写体を改造し、転写材に感光ドラムが $1.0 \times 10^{-3} \text{MPa}$ の当接圧で転写できるよう改造した。その結果、色再現、階調性に優れた色むらのない美しいピクチャリアル画像が得られ複写中の画像に色差はほとんど見られなかった。

【0262】更に、30℃、80%RHの環境下で複写試験を行なった。現像器および補給用トナーを試験環境に1週間なじませてから500枚複写した。その後、この環境に1週間放置してから再スタートし500枚複写試験を行なった。その結果、美しいフルカラー画像が得られ、かぶりも4色重ねた最悪値で1.3%以下であり、初期および再スタート時においても問題なかった。

【0263】

【表6】



	初 期				1,000 枚				10,000 枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例 1	1.82	0.6	A	A	1.84	0.6	A	A	1.82	0.5	A	A
実施例 2	1.76	1.0	A	A	1.72	0.8	A	A	1.74	0.6	A	A
実施例 3	1.68	0.7	A	B	1.69	0.5	A	B	1.68	0.5	A	B
実施例 4	1.72	0.9	A	A	1.70	0.7	B	A	1.72	0.6	B	B
実施例 5	1.69	0.7	A	B	1.68	0.6	A	B	1.69	0.6	A	B
実施例 6	1.79	0.7	A	A	1.77	0.5	A	A	1.78	0.6	A	A
実施例 7	1.69	1.0	B	A	1.72	0.9	B	B	1.71	0.8	C	B
実施例 8	1.67	1.1	A	B	1.66	0.9	A	B	1.68	0.8	A	C
実施例 9	1.75	0.6	A	B	1.73	0.5	A	B	1.74	0.6	A	B
実施例 10	1.68	0.7	A	B	1.68	0.6	B	B	1.69	0.6	B	B
比較例 1	1.81	1.4	C	A	1.82	0.7	C	A	1.84	0.5	C	A
比較例 2	1.71	1.0	A	A	1.69	0.8	A	B	1.70	0.6	A	C

【0264】

【表 7】

	転 写 効率 (%)	転 写 ラチチュード ( $\mu$ A)
実施例 1	94	75~425
実施例 2	92	100~400
実施例 3	93	100~400
実施例 4	89	125~400
実施例 5	92	100~425
実施例 6	91	100~400
実施例 7	87	125~375
実施例 8	92	75~425
実施例 9	90	100~400
実施例 10	89	100~375
比較例 1	82	150~325
比較例 2	89	100~375

【0265】

【表 8】

	初 期				100 枚				1,000 枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例 1	1.80	0.8	A	A	1.81	0.7	A	A	1.82	0.6	A	A
実施例 2	1.75	1.6	A	A	1.74	1.4	A	A	1.76	0.8	A	A
実施例 3	1.67	0.8	A	A	1.69	0.7	A	A	1.68	0.7	A	B
実施例 4	1.71	1.1	A	A	1.70	1.0	A	A	1.72	0.9	B	A
実施例 5	1.69	0.7	A	A	1.68	0.6	A	A	1.70	0.6	A	A
実施例 6	1.78	0.8	A	A	1.77	0.6	A	A	1.78	0.7	A	A
実施例 7	1.67	1.4	A	A	1.66	1.2	A	A	1.68	0.9	B	A
実施例 8	1.68	1.6	A	B	1.67	1.1	A	B	1.69	0.8	A	B
実施例 9	1.78	0.8	A	A	1.79	0.7	A	A	1.78	0.7	A	A
実施例 10	1.69	0.7	A	B	1.70	0.6	A	B	1.68	0.6	A	B
比較例 1	1.60	2.4	C	A	1.61	1.8	C	A	1.67	1.4	C	A
比較例 2	1.61	2.1	A	A	1.66	1.6	A	A	1.68	1.2	A	B

【0266】

【表9】

	1週間放置後再スタート				1,100枚				2,000枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例1	1.81	0.8	A	A	1.82	0.6	A	A	1.81	0.6	A	A
実施例2	1.74	1.4	A	A	1.73	1.1	A	A	1.75	0.7	A	A
実施例3	1.68	0.9	A	B	1.87	0.8	A	B	1.66	0.7	A	B
実施例4	1.71	1.2	A	A	1.72	1.0	B	B	1.70	0.8	B	A
実施例5	1.70	0.9	A	A	1.71	0.7	A	A	1.89	0.7	A	A
実施例6	1.79	0.8	A	A	1.77	0.8	B	A	1.78	0.6	A	A
実施例7	1.85	1.3	A	B	1.84	1.0	A	B	1.66	0.9	B	A
実施例8	1.69	1.4	A	A	1.68	1.0	A	A	1.67	0.8	A	B
実施例9	1.77	0.8	A	A	1.75	0.7	A	A	1.78	0.6	A	A
実施例10	1.70	0.8	A	A	1.71	0.7	A	A	1.69	0.7	B	B
比較例1	1.56	2.2	C	A	1.59	1.7	C	A	1.63	1.2	C	A
比較例2	1.59	2.0	A	A	1.63	1.6	A	A	1.66	1.0	A	B

【0267】

【表10】

	2週間放置後再スタート				2,100枚				3,000枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例1	1.80	0.8	A	A	1.83	0.6	A	A	1.81	0.6	A	A
実施例2	1.74	1.5	A	A	1.72	1.2	A	A	1.75	0.8	A	A
実施例3	1.68	0.8	A	B	1.67	0.7	A	B	1.69	0.6	A	B
実施例4	1.70	1.0	B	B	1.72	1.0	B	A	1.73	0.8	B	B
実施例5	1.69	0.8	A	A	1.68	0.8	A	A	1.68	0.6	A	A
実施例6	1.78	0.8	A	A	1.79	0.7	A	A	1.77	0.7	A	A
実施例7	1.67	1.2	B	A	1.65	0.9	B	A	1.66	0.8	C	B
実施例8	1.68	1.7	A	B	1.69	1.3	A	B	1.68	1.0	A	B
実施例9	1.78	0.9	A	A	1.79	0.7	A	B	1.77	0.7	A	B
実施例10	1.68	0.8	B	A	1.69	0.7	B	B	1.68	0.7	B	B
比較例1	1.49	2.4	C	A	1.52	1.9	C	A	1.59	1.4	C	A
比較例2	1.58	2.1	A	A	1.62	1.8	A	B	1.68	1.2	A	B

【0268】

【表11】

実施例	画像形成法	ト ナ ー	当接転写圧 (MPa)
11	画像形成法2	シアントナー1	$8.0 \times 10^{-4}$
12	画像形成法3	シアントナー1	$5.0 \times 10^{-5}$
13	画像形成法4	シアントナー1	$1.0 \times 10^{-5}$
14	画像形成法1	シアントナー1	$2.0 \times 10^{-4}$
15	画像形成法2	シアントナー1	$2.5 \times 10^{-4}$
16	画像形成法3	シアントナー1	$1.5 \times 10^{-5}$
17	画像形成法4	シアントナー1	$4.0 \times 10^{-5}$

【0269】

【表12】

	初 期				1,000 枚				10,000 枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例 11	1.74	1.0	A	A	1.7	0.8	A	A	1.72	0.6	A	A
実施例 12	1.68	0.8	A	B	1.69	0.5	A	B	1.68	0.5	A	B
実施例 13	1.73	0.9	A	A	1.72	0.7	B	A	1.72	0.6	B	B
実施例 14	1.67	0.5	B	A	1.66	0.6	B	A	1.69	0.6	B	B
実施例 15	1.79	0.6	A	A	1.77	0.5	A	A	1.78	0.6	A	A
実施例 16	1.69	0.8	B	A	1.72	0.9	B	B	1.71	0.8	B	C
実施例 17	1.67	0.9	A	B	1.66	0.9	A	B	1.68	0.8	A	C
比較例 3	1.61	0.6	B	B	1.63	0.7	C	B	1.59	0.9	D	C

【0270】

【表 13】

	転写効率 (%)	転写ラチチュード ( $\mu A$ )
実施例 11	93	100~400
実施例 12	93	75~400
実施例 13	88	125~375
実施例 14	91	100~425
実施例 15	89	100~400
実施例 16	92	100~375
実施例 17	85	125~375
比較例 3	80	150~375

【0271】

【表 14】

	初 期				100 枚				1,000 枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例 11	1.80	0.8	A	A	1.81	0.7	A	A	1.82	0.6	A	A
実施例 12	1.75	1.6	A	A	1.74	1.4	A	A	1.76	0.8	A	A
実施例 13	1.67	0.8	A	A	1.69	0.7	A	A	1.68	0.7	A	B
実施例 14	1.71	1.1	A	A	1.70	1.0	A	A	1.72	0.9	B	A
実施例 15	1.69	0.7	A	A	1.68	0.6	A	A	1.70	0.6	A	A
実施例 16	1.78	0.8	A	A	1.77	0.6	A	A	1.78	0.7	A	A
実施例 17	1.67	1.4	A	B	1.66	1.2	A	A	1.68	0.9	B	A
比較例 3	1.68	0.8	A	B	1.69	0.7	A	B	1.68	0.7	B	B

【0272】

【表 15】

	1 週間放置後再スタート				1,100 枚				2,000 枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例 11	1.81	0.8	A	A	1.82	0.6	A	A	1.81	0.6	A	A
実施例 12	1.74	1.4	A	A	1.73	1.4	A	A	1.75	0.7	A	A
実施例 13	1.68	0.9	A	B	1.67	0.8	A	B	1.66	0.7	A	B
実施例 14	1.71	1.2	A	A	1.72	1.0	B	B	1.70	0.8	B	A
実施例 15	1.70	0.9	A	A	1.71	0.7	A	A	1.69	0.7	A	A
実施例 16	1.79	0.8	A	A	1.77	0.8	B	A	1.78	0.6	A	A
実施例 17	1.65	1.3	A	B	1.64	1.0	A	B	1.66	0.9	B	A
比較例 3	1.70	0.8	B	B	1.68	0.7	B	B	1.69	0.6	B	B

【0273】

【表 16】

	2週間放置後再スタート				2,100 枚				3,000 枚			
	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性	画像濃度	かぶり	中抜け	階調性
実施例 11	1.80	0.8	A	A	1.83	0.6	A	A	1.81	0.6	A	A
実施例 12	1.74	1.5	A	A	1.72	1.2	A	A	1.75	0.8	A	A
実施例 13	1.68	0.8	A	B	1.67	0.7	A	B	1.69	0.6	A	B
実施例 14	1.70	1.0	B	B	1.72	1.0	B	A	1.73	0.8	B	B
実施例 15	1.69	0.8	A	A	1.68	0.8	A	A	1.68	0.6	A	A
実施例 16	1.78	0.8	A	A	1.79	0.7	A	A	1.77	0.7	A	A
実施例 17	1.67	1.2	B	A	1.65	0.9	B	A	1.66	0.8	C	B
比較例 3	1.71	0.9	B	B	1.68	0.7	B	C	1.65	0.7	B	C

## 【0274】

【発明の効果】本発明の画像形成方法は、メタノール濡れ性半値の高い酸化チタン、アルミナを含有するトナーを使用しているため、耐湿性、離型性、帯電性、流動性に優れており、現像性、転写性、放置安定性に優れ、特に高転写当接圧においても転写性、耐久性に優れた画像形成方法とすることができる。

【0275】すなわち、高湿下や長期の放置においても十分な現像性が得られる画像形成方法である。

【0276】さらに、転写効率が良く、転写ラチチュードの広い、美しいピクトリアルなフルカラー画像が容易に得られる画像形成方法である。

【0277】さらに、ライン画像部、文字部においても転写中抜けを抑制する画像形成方法である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置を示す概略図である。

【図2】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置を示す概略図である。

【図3】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置を示す概略図である。

【図4】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置を示す概略図である。

【図5】本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置を示す概略図である。

【図6】画像形成方法例3の画像保持体の概略図である。

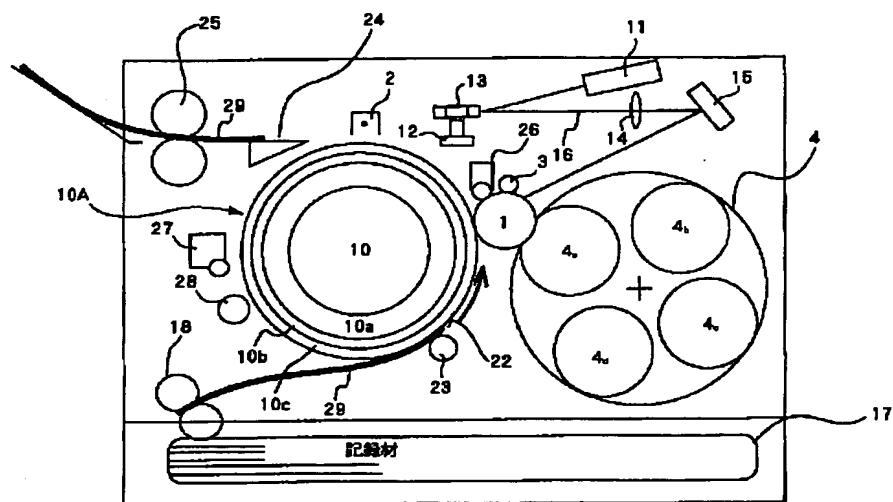
## 【符号の説明】

- 1 感光ドラム（潜像保持体）
- 2 除電帯電器
- 3 一次帯電器（帯電ローラー）
- 4 回転式現像機
- 10A 転写装置
- 10 転写ドラム
- 10a 導電性基板
- 10b 導電性弾性層
- 10c 誘電性高抵抗層
- 11 レーザーダイオード
- 12 高速モーター

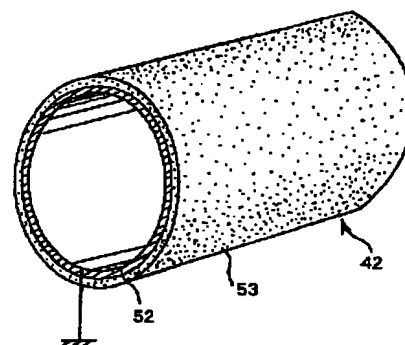
- 13 多面鏡
- 16 画像露光
- 17 記録材カセット
- 18 ピックアップローラー
- 22 グリッパ
- 23 吸着ローラー
- 24 分離爪
- 25 定着装置
- 26 クリーニング器
- 27 クリーナー
- 28 除電ローラー
- 29 記録材（転写材）
- 31a, 31b, 31c, 31d 感光体
- 32a, 32b, 32c, 32d 潜像形成部
- 33a, 33b, 33c, 33d 現像部
- 34a, 34b, 34c, 34d 転写部
- 35a, 35b, 35c, 35d クリーニング部
- 36 記録材
- 37 定着部
- 38 搬送ベルト
- 42 画像保持体
- 43 感光体
- 44 帯電ユニット
- 45 露光ユニット
- 46 現像ユニット
- 47 除電器
- 48 クリーナー
- 49 転写ローラー
- 50 定着ユニット
- 52 金属性ドラム
- 53 導電性ゴム
- 54 記録材
- 61 感光体
- 62 転写ローラー
- 63 現像部
- 64 帯電器
- 65 クリーニング部
- 66 クリーニングローラー
- 67 クリーニングブレード

- |                    |          |                        |          |
|--------------------|----------|------------------------|----------|
| 68                 | バイアスローラー | 91                     | 駆動ローラー   |
| 69                 | 除電器      | 92                     | 駆動ローラー   |
| 70                 | 露光器      | 93                     | 給紙機構     |
| 71                 | 熱ローラー定着器 | 94                     | 排出口      |
| 72                 | 排紙部      | 95                     | 除電器      |
| 73                 | 記録材(転写材) | 96a, 96b, 96c, 96d     | レーザースキャナ |
| 81a, 81b, 81c, 81d | 感光体      | 97                     | 給紙ガイド    |
| 82a, 82b, 82c, 82d | 帯電器      | 98                     | センサー     |
| 83a, 83b, 83c, 83d | 現像器      | 99                     | 吸着帯電器    |
| 84a, 84b, 84c, 84d | 転写部      | 100a, 100b, 100c, 100d | センサー     |
| 85a, 85b, 85c, 85d | クリーニング部  | 102                    | 吸着帯電器    |
| 87                 | 定着器      | 106                    | 駆動ローラー   |
| 88                 | 搬送ベルト    | 107                    | 記録材(転写材) |
| 90                 | 本体       |                        |          |

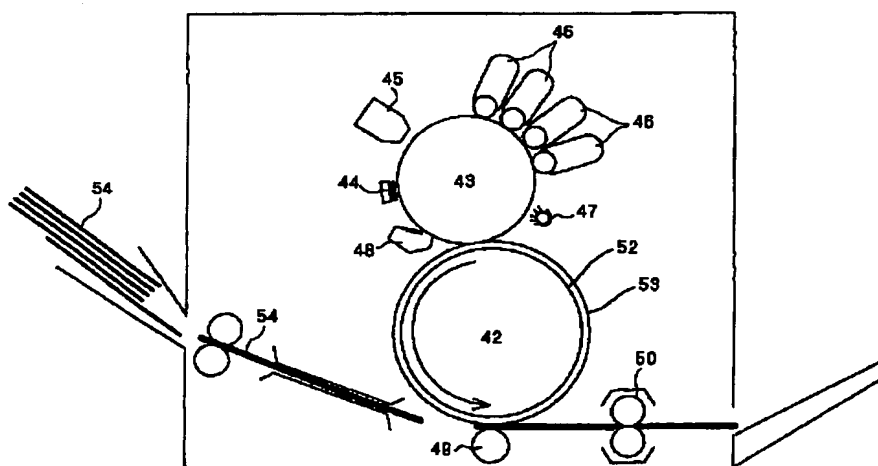
【図1】



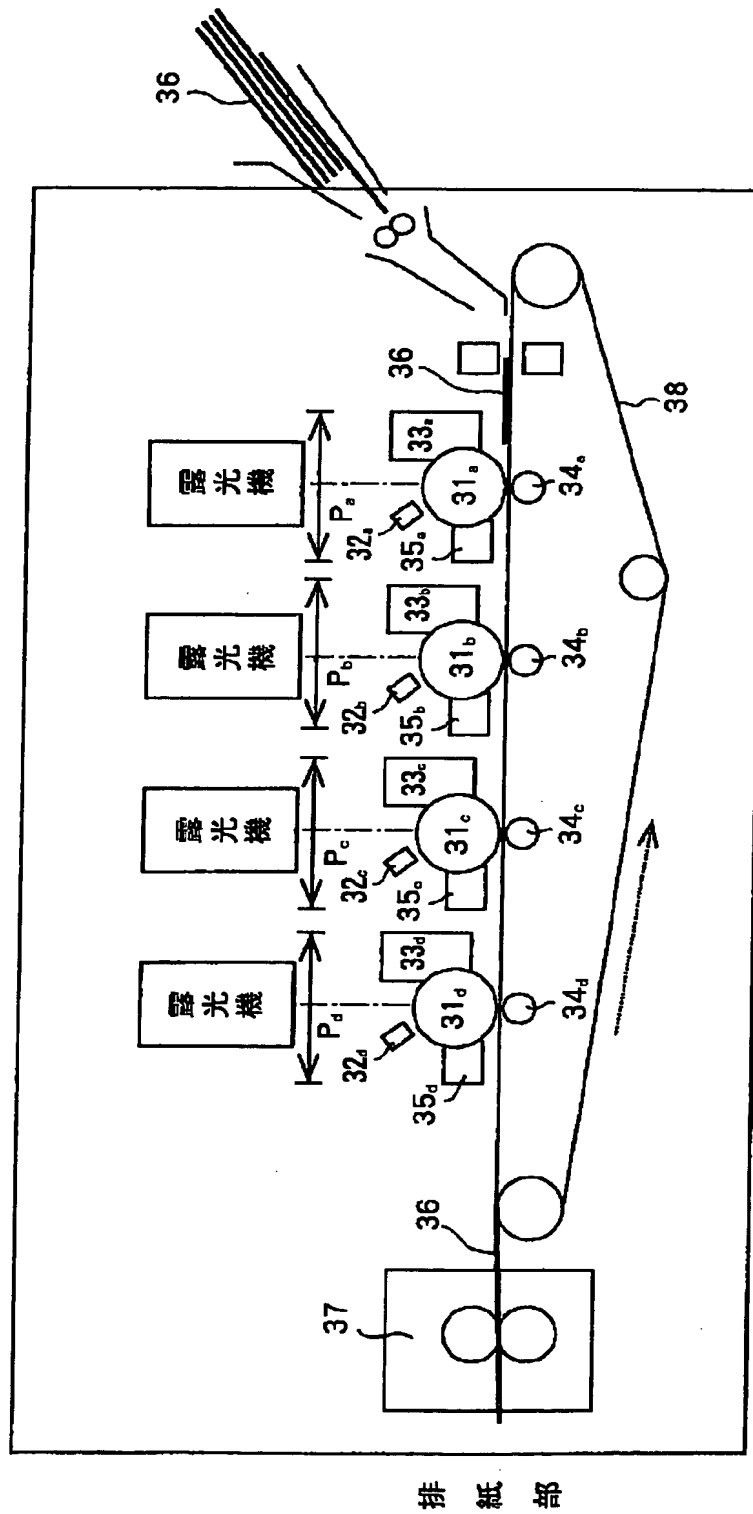
【図6】



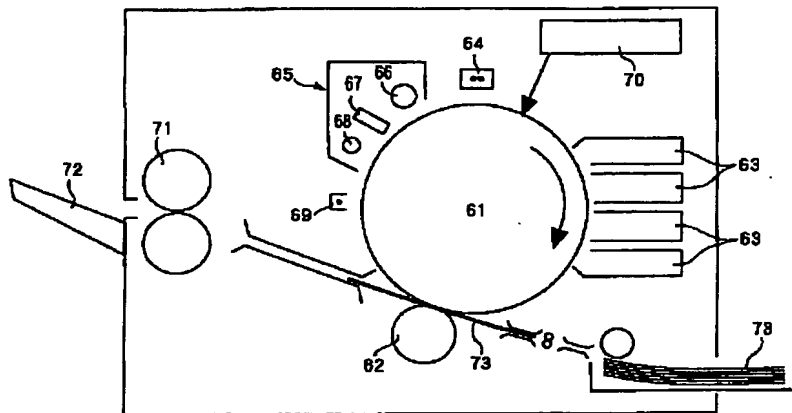
【図3】



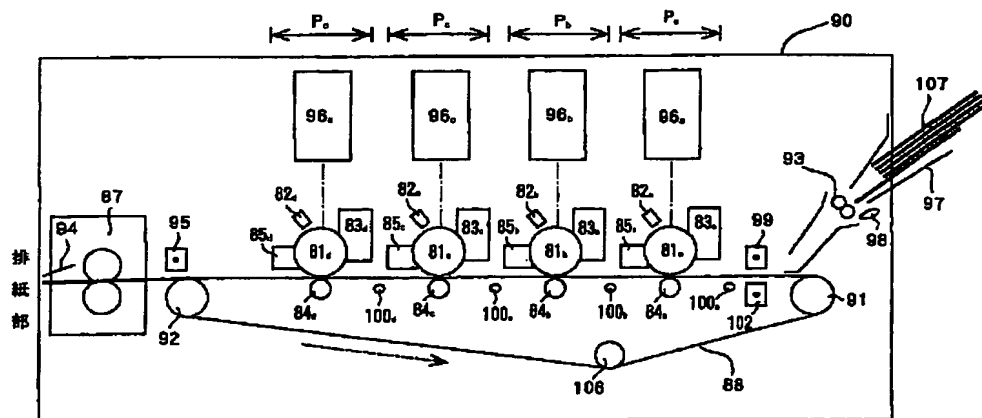
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 谷川 博英  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成13年1月26日(2001. 1. 26)

【公開番号】特開平8-160659

【公開日】平成8年6月21日(1996. 6. 21)

【年通号数】公開特許公報8-1607

【出願番号】特願平6-331469

【国際特許分類第7版】

G03G 9/08

15/01

114

【F I】

G03G 9/08 374

15/01 J

114 A

9/08

【手続補正書】

【提出日】平成11年11月30日(1999. 11. 30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像保持体上あるいは中間転写体上に形成されたトナー像を記録材に転写する画像形成方法において、

①該トナーが、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と酸化チタン粒子またはアルミナ粒子とを有するトナーであって、該酸化チタン粒子またはアルミナ粒子は、その表面が有機処理され、メタノール濡れ性半値が55%以上であり、②該転写時の潜像保持体または中間転写体と記録材との当接圧が $1.0 \times 10^{-4}$ MPa以上であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 潜像保持体上または中間転写体上に複数のトナーにより形成された多重トナー像を、記録材に一括転写することを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 1つまたは複数の潜像保持体上のトナー像を記録材上に多重転写することを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該酸化チタン粒子またはアルミナ粒子は、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であり、シラン化合物とシリコーンオイルで処理され、含水率が3.0質量%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該シラン化合物が一般式(1)で表わさ

れることを特徴とする請求項4に記載の画像形成方法。

$(R_1)_n\text{Si}(\text{OR}_2)_{4-n} \cdots (1)$

[ただし、 $R_1$ はアリアル基、アルアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキル基を表わし、 $R_2$ はアルキル基を表わし、 $n$ は1~3の整数を表わす。]

【請求項6】 該シラン化合物の一般式(1)において $R_1$ が炭素数5以下のアルキル基であることを特徴とする請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 該シリコーンオイルは、置換基がアルキル基、アリアル基、フルオロアルキル基または水素であり、25℃における粘度が $5 \sim 2,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることを特徴とする請求項4乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該シラン化合物及びシリコーンオイルが酸化チタン粒子またはアルミナ粒子100質量部に対し1~40質量部で処理されており、両者をあわせた処理量が50質量部以下であり、該シラン化合物の処理量の該シリコーンオイルの処理量に対する比が0.2~5であることを特徴とする請求項4乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、潜像保持体上あるいは中間転写体上に形成されたトナー像を記録材に転写する画像形成方法において、①該トナーが、結着樹脂及び着色剤を含有するトナー粒子と酸化チタン粒子またはアルミナ粒子とを有するトナーであっ



て、該酸化チタン粒子またはアルミナ粒子は、その表面が有機処理され、メタノール濡れ性半値が55%以上であり、②該転写時の潜像保持体または中間転写体と記録材との当接圧が $1.0 \times 10^{-4}$ MPa以上であることを特徴とする画像形成方法に関し、高湿下での優れた現像性を有し、放置による現像性の劣化を減少させ、転写性に優れた画像形成方法とすることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】この値は酸化チタン粒子、アルミナ粒子の疎水性の均一性を示しており、この値が大きい程、疎水性の高い酸化チタン粒子、アルミナ粒子に均一に揃っていることを示す。つまり、メタノール疎水化度が小さい場合には、トナーに耐湿性を与えられないのは当然であるが、メタノール疎水化度が大きい場合でも、メタノール濡れ性半値が小さいものはトナーに十分な耐湿性を与えられない。このようなものは酸化チタン粒子、アルミナ粒子の疎水化度の分布が広く疎水性の低いものが多く含まれるため、これらがトナーの耐湿性に対し悪影響を及ぼすためである。したがって、このメタノール濡れ性半値が55%以上であるとき酸化チタン粒子、アルミナ粒子が高疎水性のものに均一に揃っているために、トナーに優れた耐湿性と離型性を付与することができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】本発明のトナーに用いられる酸化チタン粒子またはアルミナ粒子は、メタノール濡れ性半値が55%以上、好ましくは60%以上、更に好ましくは65%以上である。透過率測定によるメタノール濡れ性半値は、酸化チタン粒子またはアルミナ粒子の疎水化度分布を簡便にみることができ、その値が55%以上であるときに十分な疎水性を持った酸化チタン粒子またはアルミナ粒子を多く含有することになるので、トナーに良好な帯電性、離型性、流動性を与えることができ優れた現像性、転写性が得られる。この値が55%未満の場合には、十分な疎水性を持たない酸化チタン粒子またはアルミナ粒子が増加してくるので、その弊害として耐湿性が劣るようになり、高湿下、長期放置において現像性に劣るようになり、かぶりや画像濃度の低下をもたらす。一般に定義されているメタノール疎水化度が大きくても、このメタノール濡れ性半値が小さければ、たしかに高疎水化された酸化チタン粒子またはアルミナ粒子を含んでいるが、疎水化度の小さい酸化チタン粒子またはアルミナ粒子を多く含有することになりその弊害を生ずるよう

になる。本発明においてはこのメタノール濡れ性半値を55%以上とした酸化チタン粒子またはアルミナ粒子を用いることにより、従来よりも高疎水性に揃った酸化チタン粒子またはアルミナ粒子とすることができ優れた性能を示すことができるようになったのである。一方、メタノール滴定で酸化チタン粒子またはアルミナ粒子が濡れて沈み始める点（透過率測定では透過率が減少し始める点）は、疎水性の低いものから濡れていくわけであるが、この点はどこであってもメタノール濡れ性半値が十分な値を持っていれば疎水性の低い酸化チタン粒子またはアルミナ粒子の含有量が少ないので大きな問題にはならない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】更に、本発明の酸化チタン粒子、アルミナ粒子はメタノール濡れ性終点およびメタノール疎水化度が60%以上であることが好ましく、更に好ましくは65%以上であり、特には70%以上である。60%未満では主な構成成分の疎水性が不十分になり始め、この値が低くなるほど耐湿性に劣るようになり、高湿下の現像性や放置による現像性の経時劣化を生じるようになってくる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】本発明に用いられる酸化チタン粒子は、硫酸法、塩素法、揮発性チタン化合物例えばチタンアルコキシド、チタンハライド、チタンアセチルアセトネートの低温酸化（熱分解、加水分解）により得られる酸化チタン粒子が用いられ、結晶系としてはアナターゼ型、ルチル型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いることができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】本発明に用いられるアルミナ粒子は、バイヤー法、改良バイヤー法、エチレンクロロヒドリン法、水中火花放電法、有機アルミニウム加水分解法、アルミニウムミョウバン熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩熱分解法、塩化アルミニウムの火焰分解法により得られるアルミナ粒子が用いられる。結晶系としては $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\chi$ 、 $\rho$ 型、これらの混晶型、アモルファスのいずれのものも用いられ、 $\alpha$ 、

$\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\theta$ 、混晶型、アモルファスのものが好ましく用いられる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】本発明で有機処理する処理剤としては、前記酸化チタン粒子、アルミナ粒子と反応あるいは物理吸着する有機珪素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物などが用いられ、シラン化合物、シリコンオイル、シリコンワニス好ましく用いられ、複数種類の処理剤を併用しても良い。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】また処理後の酸化チタン粒子、アルミナ粒子の平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、0.1  $\mu\text{m}$ 以上では十分な流動性、均一帯電性が得られず現像性、耐久性に劣るようになる。ここで平均粒径は10万倍の透過電子顕微鏡像から任意の一次粒子400個の粒子径を実測し、個数平均径を出したものである。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正内容】

【0069】更に、酸化チタン粒子、アルミナ粒子の含水率が処理後で3.0質量%以下であることが好ましく、良好な耐湿性が得られる。含水率が3.0質量%を超える場合には、酸化チタン粒子、アルミナ粒子の吸湿性が高く、高湿下や長期保存後の現像性が劣るようになりかぶり等が発生するようになる。また含水率は2.0質量%以下であることがより好ましく、特に0.5~1.5質量%であることが好ましい。0.5質量%未満の場合には、帯電量が高くなり過ぎることがある。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】本発明の酸化チタン粒子、アルミナ粒子の含有量は、トナー100質量部に対し0.2~5.0質量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.3~4.0質量部であり、特に好ましくは0.4~3.5質量部である。0.2質量部未満の場合にはその添加効果が小さくなり、5.0質量部を超える場合には感光ドラム上にフィルミングを生じたり、クリーニング不良を生

じやすくなってくる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正内容】

【0091】本発明において酸化チタン粒子、アルミナ粒子100質量部に対する処理剤の処理量は、1~60質量部であることが好ましく、さらに好ましくは2~50質量部である。1質量部未満では処理効果が現われず、60質量部を超える場合には母体である酸化チタン粒子、アルミナ粒子の帯電性が温和であるという特性が活かされない。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】処理剤がシラン化合物の場合には、酸化チタン粒子、アルミナ粒子100質量部に対し1~40質量部で処理されていることが好ましく、更に好ましくは2~40質量部、特に好ましくは3~35質量部である。1質量部未満では疎水化が不十分であったり、均一処理がなされなかったりする。一方40質量部を超える場合には、凝集体を発生したり、処理が不均一になったりすることがある。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】処理剤がシリコンオイルの場合には、これらが酸化チタン粒子、アルミナ粒子100質量部に対し2~40質量部で処理されていることが好ましく、更に好ましくは3~35質量部、特に好ましくは4~30質量部である。2質量部未満では疎水化が不十分であったり、離型性が得られなかったりする。一方40質量部を超える場合には、凝集体を発生したり、処理が不均一になったりすることがある。また、シラン化合物、シリコンオイルを数種類用いて処理してもよい。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正内容】

【0096】酸化チタン粒子、アルミナ粒子への各種処理剤の処理法としては、水系媒体中で処理する方法、有機溶剤中で処理する方法、気相中で処理する方法などがある。

【手続補正 16】

【補正対象 類名】明細

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正内容】

【0097】水系媒体中で処理する方法は、酸化チタン粒子、アルミナ粒子を一次粒子となる様に分散し、シラン化合物を加水分解しながら処理をする。シリコンオイルの場合はエマルジョンを利用して処理をする。この処理法では、被処理粒子を製造してから乾燥工程を経ずに、水系ペーストのまま水系媒体中に分散できるので、一次粒子に分散し易い反面、処理後、処理粒子が親油性を示すので、粒子の合一が始まり、凝集体ができやすい傾向にある。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】本発明の酸化チタン粒子、アルミナ粒子は耐湿性に優れるので、帯電性において湿度の影響を受け易いポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリオール樹脂を含有するトナーに好適に用いられる。すなわち、これらの樹脂の弊害を補い、高湿下における良好な現像性を維持することができる。ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂は定着性に優れ、特にフルカラートナーにおいては混色性に優れるので好ましく用いられている。すなわち、本発明の酸化チタン粒子、アルミナ粒子をポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、エポキシ樹脂を結着樹脂成分として含有しているトナー粒子と共に用いると、定着性と高湿下の現像性、経時における放置安定性が得られる。更にカラートナーにおいては、優れた転写性と混色性が得られるので、美しいピクトリアル画像が得られる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0173

【補正方法】変更

#### トナー粒子（分級品）の製造例

上記ポリエステル樹脂

銅フタロシアニンフタルイミド誘導体顔料

ジ-*t*-ブチルサリチル酸クロム錯体

100質量部

5質量部

4質量部

【手続補正22】

【補正対象 類名】明細

【補正対象項目名】0236

【補正方法】変更

【補正内容】

【0236】上記の原材料をヘンシェルミキサで前混合したのち、130℃に設定した二軸押し出し機によって熔融混練した。混練物を冷却後、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、風力分級機を用いて分級し、

【補正内容】

【0173】磁性粉をトナー粒子中に含有させる量としては、結着樹脂100質量部に対し10～200質量部、好ましくは20～170質量部、特に好ましくは30～150質量部である。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正内容】

【0187】電荷制御剤をトナー粒子に含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの電荷制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。また、外添する場合は、樹脂100質量部に対し0.01～10質量部が好ましく、特に、メカノケミカル的にトナー粒子表面に固着させるのが好ましい。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0189

【補正方法】変更

【補正内容】

【0189】本発明のトナーは、以上のようなトナー粒子に、本発明の特徴とする酸化チタン粒子、アルミナ粒子をヘンシェルミキサの如き混合機により充分混合して得ることができる。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0235

【補正方法】変更

【補正内容】

【0235】

重量平均径8μmのシアントナー粒子（分級品）を得た。

【手続補正23】

【補正対象 類名】明細

【補正対象項目名】0237

【補正方法】変更

【補正内容】

【0237】また顔料をC. I. Pigment Red 122 5質量部、C. I. Pigment Yellow

low 17 3. 5質量部、カーボンブラック5質量部に変更する以外は同様にしてマゼンタトナー粒子（分級品）、イエロートナー粒子（分級品）、ブラックトナー粒子（分級品）を得た。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0238

【補正方法】変更

【補正内容】

【0238】トナーおよび現像剤の製造例

トナー粒子（分級品）100質量部に対し、表5に示す

トナー	分級品	酸化チタン・アルミナ	添加量
シアントナー1	シアントナー粒子	処理粒子1	1.5質量部
シアントナー2	シアントナー粒子	処理粒子2	1.5質量部
シアントナー3	シアントナー粒子	処理粒子3	1.5質量部
シアントナー4	シアントナー粒子	処理粒子4	1.5質量部
シアントナー5	シアントナー粒子	処理粒子5	1.5質量部
シアントナー6	シアントナー粒子	処理粒子6	1.5質量部
シアントナー7	シアントナー粒子	処理粒子7	2.0質量部
シアントナー8	シアントナー粒子	処理粒子8	1.5質量部
シアントナー9	シアントナー粒子	処理粒子9	1.5質量部
シアントナー10	シアントナー粒子	処理粒子10	1.5質量部
シアントナー11	シアントナー粒子	処理粒子11	1.5質量部
シアントナー12	シアントナー粒子	処理粒子12	2.0質量部
マゼンタトナー1	マゼンタトナー粒子	処理粒子1	1.5質量部
イエロートナー1	イエロートナー粒子	処理粒子1	1.5質量部
ブラックトナー1	ブラックトナー粒子	処理粒子1	1.5質量部

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0274

【補正方法】変更

【補正内容】

【0274】

処方で、ヘンシェルミキサで十分攪はんし、本発明の酸化チタン粒子、アルミナ粒子を外添混合しトナーを得た。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0239

【補正方法】変更

【補正内容】

【0239】

【表5】

【発明の効果】本発明の画像形成方法は、メタノール濡れ性半値の高い酸化チタン粒子、アルミナ粒子を有するトナーを使用しているため、耐湿性、離型性、帯電性、流動性に優れており、現像性、転写性、放置安定性に優れ、特に高転写当接圧においても転写性、耐久性に優れた画像形成方法とすることができる。

**IMAGE FORMING METHOD**

Patent Number: JP8160659  
Publication date: 1996-06-21  
Inventor(s): KATO KAZUNORI; KAWAKAMI HIROAKI; FUJIWARA MASAJI; TANIGAWA HIROHIDE  
Applicant(s): CANON INC  
Requested Patent: ☐ JP8160659  
Application Number: JP19940331469 19941212  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G15/01; G03G15/01  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide an image forming method capable of obtaining a sufficient transfer property under high transfer pressure and an excellent developing property under high humidity and reducing the deterioration of the developing property during the storage over a long period.  
**CONSTITUTION:** A toner image formed on a latent image holding body 1 or an intermediate transfer body is transferred to a recording material 29 in this image forming method. The toner contains a binding resin, a colorant, and titanium oxide, or alumina. The surface of titanium oxide or alumina is organically processed to have the methanol wettability half-value of 55% or above, and the contact pressure between the latent image holding body 1 or the intermediate transfer body and the recording material 29 at the time of a transfer is  $1.0 \times 10^{-4}$  MPa or above.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12